Redoxpotentiale von Phenol/Phenoxyl-Systemen in äthanolischer Lösung

Dissertation

zur

Erlangung des Grades eines Doktors

der Naturwissenschaften

der

Mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Eberhard-Karls-Universität

zu Tübingen

vorgelegt von

Bernhard Nickel

aus Groß-Strehlitz

1965

8334

Redoxpotentiale von Phenol/Phenoxyl-Systemen in äthanolischer Lösung

Dissertation

zur

Erlangung des Grades eines Doktors

der Naturwissenschaften

der

Mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Eberhard-Karls-Universität

zu Tübingen

vorgelegt von

Bernhard Nickel

aus Groß-Strehlitz

1965

UNIVERSITEITSBIBLIOTHEEK - LEIDEN -

Tag der mündlichen Prüfung: 15. 7. 65

Dekan:	Professor Dr. Dr. G. Weitzel
1. Berichterstatter:	Dozent Dr. H. Mauser
2. Berichterstatter:	Professor Dr. G. Kortüm

Fotodruck PRÄZIS · Tübingen

Meinem verehrten Lehrer,

Herrn Dozent Dr. H. M a u s e r ,

danke ich sehr herzlich für die Anregung zu dieser Arbeit und für seine vielseitige und großzügige Unterstützung bei ihrer Ausführung.

Dem Direktor des Instituts für Physikalische Chemie der Universität Tübingen,

Herrn Professor Dr. G. K o r t ü m ,

danke ich für wohlwollende Förderung und angenehme Arbeitsbedingungen.

Dem F o n d s d e r C h e m i e und
der S t i f t u n g V o l k s w a g e n w e r k
danke ich für Promotions-Stipendien.

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
Kap. I EINLEITUNG UND ÜBERBLICK ÜBER DIE ARBEIT	
A. Ausgangspunkt der Arbeit	1
B. Zielsetzung	2
C. Experimentelle Probleme bei der Untersuchung gelöster Esterphenoxyle	3
D. Überblick über die Arbeit	6
E. Einteilung der Arbeit	7
Kap. II EXPERIMENTELLER TEIL	
A. Die Apparatur	8
1. Küvette und Küvettenhaus	8
2. Messung der Extinktion	13
3. Messung des Potentials	14
B. Elektroden	15
1. Bezugselektrode	15
2. Platinelektroden	17
3. Borcarbidelektroden	17
4. Gegenelektrode für Elektrolyseversuche	17
C. Bedienung der Apparatur	18
1. Füllung der Küvette	18
2. Entfernung von Sauerstoff	18
3. Zugabe von festen Substanzen	18
D. Genauigkeit der Messungen	19
E. Substanzen (außer den Phenoxylen)	2o
F. Reinigung und Analytik der Esterphenoxyle	21
1. Darstellung der Esterphenole	21
2. Darstellung der Esterphenoxyle	21
3. Reinigung der Esterphenoxyle	21
3.1 Säulenchromatographische Reinigung	21
3.2 Reinigung durch Umkristallisieren	22
4. Analytik der Esterphenoxyle	26

Seite

Kap. III MONOMEREN-DIMEREN-GLEICHGEWICHT DER ESTERPHENOXYLE

A. Grundlagen 27
1. Ableitung der Formeln 27
2. Zuverlässigkeit der Extrapolation 30

B. Lösungen von Methylesterphenoxyl in tetrachlorkohlenstoff 31
1. Monomeren-Dimeren-Gleichgewicht bei 15.0 und 25.0°C 31
2. Absorptionsspektrum des monomeren Phenoxyls 34

C. Monomeren-Dimeren-Gleichgewicht von Methylester- und Äthylester-Phenoxyl in Äthanol bei 15.0°C 36
1. Meßmethodik 36
2. Meßergebnisse 36

Kap. IV REDOXPOTENTIALE UND ZERFALLSKONSTANTEN DER ESTERPHENOXYLE IN ÄTHANOL BEI 15.0°C

A. Elektrochemische Grundlagen 42
1. Definition des Redoxpotentials 42
2. Praktische Messung der EMK der Kette (12) 43
3. Verwendete Symbole 44

B. Nachweis, daß Phenol/Phenoxyl-Systeme zu reversiblen Elektrodenvorgängen führen 45
1. Gültigkeit der Nernstschen Gleichung bei großen Phenolkonzentrationen und kleinen Phenoxylkonzentrationen 45
2. Gültigkeit der Nernstschen Gleichung bei kleinen Phenolkonzentrationen und großen Phenoxylkonzentrationen 48
3. Unabhängigkeit des Redoxpotentials von der Acidität 52

C. Redoxpotentiale der Esterphenoxyle 55
1. Beispiel einer Bestimmung des Redoxpotentials von Methylesterphenol/-phenoxyl 55

Seite

2. Ergebnisse der Versuche zur Bestimmung der Redoxpotentiale der Esterphenoxyle 61

D. Zerfall der Esterphenoxyle in äthanolischer Lösung 62

1. Zerfall des Methylesterphenoxyls in Äthanol bei 2o.o°C 62

2. Zerfall der Esterphenoxyle in Äthanol bei 15.o°C 62

Kap. V COULOMETRISCHE ERZEUGUNG VON PHENOXYLEN Redoxpotentiale von 2,4,6-tri-tert.butyl-phenol/-phenoxyl (I) und 2,6-di-tert.butyl-4-phenyl-phenol/-phenoxyl (II) 71

A. Meßanordnung und Versuchsbedingungen 72

B. Wahl der maximalen Stromdichte 74

1. Durch analytische Bestimmung des Phenoxyls 74

2. Mit Hilfe von Strom-Spannungs-Kurven 75

3. Ermittlung der Ausbeute als Funktion der Stromdichte durch Extinktionsmessungen 77

4. Vergleich der drei Methoden 8o

C. Absorptionsspektren, Redoxpotentiale und Zerfallskonstanten der Phenoxyle (I) und (II) 81

1. Absorptionsspektren 81

2. Redoxpotentiale 81

3. Zerfallskonstanten 82

Kap. VI BESTIMMUNG VON REDOXPOTENTIALEN DURCH QUANTITATIVE MESSUNG DES GLEICHGEWICHTS $_1ØO\cdot + {}_2ØOH \rightleftharpoons {}_1ØOH + {}_2ØO\cdot$ 85

A. Quantitative Beschreibung des Gleichgewichts 85

B. Anwendung der angeführten Gleichungen auf 1 = Äthylesterphenoxyl, 2 = 2,4,6-tri-tert.butyl-phenol 87

C. Brauchbarkeit des Verfahrens 89

Seit

Kap. VII DISKUSSION

A. Zusammenstellung der wichtigsten Ergebnisse 9o

B. Bisherige Versuche zur Bestimmung der Redox-potentiale von stabilen Phenol/Phenoxyl-Systemen 91

LITERATURVERZEICHNIS 98

ZUSAMMENFASSUNG 99

Kap. I EINLEITUNG UND ÜBERBLICK ÜBER DIE ARBEIT

A. Ausgangspunkt der Arbeit

Diese Arbeit ging aus von einer einfachen Überlegung, die im Zusammenhang mit der Untersuchung des Becquerel-Effektes gelöster organischer Stoffe in unserem Arbeitskreis gemacht worden war (von einem Becquerel-Effekt spricht man, wenn sich das Potential einer Elektrode, gemessen in Bezug auf eine stabile Gegenelektrode, beim Belichten ändert): MAUSER und SPROESSER [1] waren zu der Auffassung gelangt, daß in allen von ihnen untersuchten Fällen die Ursache des B.E. eine photochemische Reaktion in der Lösung sei, und daß das Potential primär durch photochemisch erzeugte freie Radikale geändert werde. Diese Auffassung schien sich leicht durch ein Experiment mit einem stabilen freien Radikal, mit 2,6-di-tert.butyl-4-äthoxycarbonyl-phenoxyl [+] (abgekürzt: Äthylesterphenoxyl) bestätigen zu lassen: Anstatt ein freies Radikal photochemisch zu erzeugen gibt man eines in Substanz zu und beobachtet die Änderung des Potentials. Solche Versuche ergaben tatsächlich Potentialänderungen von mehreren hundert Millivolt.

Eine genauere Überlegung zeigte aber, daß diese Analogie nur sehr lose ist, und daß wenig für das Verständnis des B.E. von solchen Analogie-Versuchen mit stabilen freien Radikalen zu erwarten ist: Die Phenoxyle sind praktisch immer mit den entsprechenden Phenolen verunreinigt, und unter den Zersetzungsprodukten eines gelösten Phenoxyls ist auch immer das Phenol zu finden; Phenol und Phenoxyl stellen aber ein Redoxpaar dar, sodaß das Potential zunächst als reversibles Redoxpotential zu betrachten war.

[+] Herrn Dr. A. Rieker danke ich für die Überlassung der ersten Phenoxyl-Proben und für viele wertvolle Ratschläge.

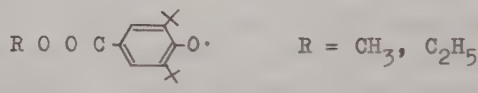
Phenol-Phenoxylsysteme können jedoch in einem anderen Zusammenhang für das Verständnis des B.E. von Bedeutung sein: Vor allem G. PORTER und Mitarbeiter [2] haben gezeigt, daß viele Phenole bei der UV-Bestrahlung ihrer Lösungen in die entsprechenden Phenoxyle übergehen:

$$\text{ØOH} + h\nu \longrightarrow \text{ØO}\cdot + \text{H}\cdot$$

Bei einer Untersuchung des B.E. geeigneter Phenole bestände also die Möglichkeit, einen Teil der photochemischen Primärprodukte, die Phenoxyle, unabhängig elektrochemisch zu untersuchen. Es ist zu erwarten, daß sich neue Aspekte gewinnen ließen für die Erklärung des B.E., z.B. welche Bedeutung die direkte Bestrahlung der Elektrode haben kann.

B. Zielsetzung

Nach einigen Vorversuchen wurde das Ziel dieser Arbeit, das Redoxpotential wenigstens eines Phenol-Phenoxyl-Systems zu messen. Den Ausschlag dafür gab weniger der Zusammenhang mit dem B.E. als die Tatsache, daß Redoxpotentiale von Phenol-Phenoxyl-Systemen noch nicht gemessen worden waren. Als Substanzen wurden zunächst nur die beiden "Esterphenoxyle"



in Betracht gezogen.

Phenol-Phenoxyl-Systeme lassen sich formal mit Hydrochinon-Chinon-Systemen vergleichen. Bezieht man das Potential einer Phenol-Phenoxyl-Elektrode auf eine Wasserstoffelektrode in der gleichen Elektrolytlösung,

$$\text{Pt, } H_2 \mid \text{Elektrolytlös.} \,\vdots\, \text{Elektrolytlös., ØOH, ØO}\cdot \mid \text{Me} \mid \text{Pt}$$

so ist die EMK bei gleicher Phenol- und Phenoxyl-Aktivität von der Acidität unabhängig und gleich dem Redoxpotential E^h_{redox}.

$$E = E^h_{redox} + \frac{RT}{F} \ln \frac{[\text{ØO}\cdot]}{[\text{ØOH}]}$$

Für die Bestimmung der Redoxpotentiale von Phenol-Phenoxyl-Systemen ist es zweckmäßig, solche Bedingungen zu wählen, bei denen die Dissoziation des Phenols zu vernachlässigen ist und die Phenolkonzentration durch die Einwaage-Konzentration gegeben ist. Saure oder sauer gepufferte Lösungen eignen sich daher am besten. In dieser Arbeit wurden mit Natriumacetat/Essigsäure gepufferte äthanolische Lösungen benutzt.

Nach dem Beginn dieser Arbeit wurden zwei Dissertationen [3)4)] aus dem Arbeitskreis von K. DIMROTH in Marburg bekannt, die die Messung der Redoxpotentiale von Phenol-Phenoxyl-Systemen als Thema hatten. Beide Arbeiten werden erst im letzten Kapitel (Kap. VII) diskutiert da sie ohne Einfluß auf den Verlauf dieser Arbeit waren. Die in ihnen beschriebenen Methoden der

Redoxtitration und der

anodischen Polarographie

alkalischer Phenol-Lösungen in Acetontril bzw. in Acetonitril/Wasser lassen sich nicht auf saure Lösungen übertragen. Aus diesem Grund wurden auch in beiden Arbeiten alkalische Lösungen für die Untersuchungen gewählt. Beide Arbeiten hatten aber ursprünglich als Ziel, Redoxpotentiale von Phenol-Phenoxyl-Systemen in sauren Lösungen zu messen, weil nur in diesem Falle ein Vergleich mit Hydrochinon-Chinon-Systemen möglich ist.

C. Experimentelle Probleme bei der Untersuchung gelöster Esterphenoxyle

1. Die Zersetzung der Esterphenoxyle in Lösungen

Für die Bestimmung von Redoxpotentialen ist es notwendig, Potentiale in Abhängigkeit von der Konzentration der oxydierten und der reduzierten Form eines Redoxpaares zu messen und nachzuweisen, daß die gemessenen Potentiale reversibel sind. Der experimentelle Aufwand hängt ab

von der benutzten Methode,
von der erstrebten Genauigkeit und
von den Eigenschaften des Redoxpaares.

Die in diesem Zusammenhang wichtigen Eigenschaften der Esterphenoxyle sind:

1) Die festen Esterphenoxyle sind dimer, farblos und an der Luft praktisch beständig.

2) In Lösung liegen die dimeren Esterphenoxyle im Gleichgewicht mit ihren Monomeren vor. Z.B. ist die Dissoziationskonstante $K = [\text{ØO}\cdot]^2 / [(\text{ØO}\cdot)_2]$ des Methylesterphenoxyls für Äthanol und 15°C: $K \approx 1.0 \cdot 10^{-4}$ Mol/l.

3) Die dimeren gelösten Esterphenoxyle absorbieren im sichtbaren Spektralbereich nicht. Die monomeren Esterphenoxyle haben ein Absorptionsmaximum bei 690 nm (Methylesterphenoxyl: $\varepsilon \approx 700$ l/Mol cm). Da bei 690 nm auch die Esterphenole und die unvermeidlichen Verunreinigungen der Esterphenoxyle nicht absorbieren, ist die Extinktion direkt proportional zur Konzentration des monomeren Phenoxyls. Aus der Abhängigkeit der Extinktion bei 690 nm von der Phenoxylgesamtkonzentration lassen sich daher leicht die Dissoziationskonstante K und der molare Extinktionskoeffizient ε bestimmen (Kap. III). Bei bekannten ε ist dann die elektrochemische interessierende Konzentration des monomeren Phenoxyls durch die Extinktion gegeben.

4) Lösungen der Esterphenoxyle sind sehr sauerstoffempfindlich.

5) Lösungen der Esterphenoxyle zersetzen sich auch bei Ausschluß von Sauerstoff relativ rasch. Z.B. zersetzt sich eine 10^{-3} molare Lösung von Methylesterphenoxyl in Äthanol bei 15°C innerhalb von 24 Stunden praktisch quantitativ. Die Zersetzung beruht vor allem auf der Oxydation des Äthanols durch das Phenoxyl.

6) Alkalische wasserhaltige Lösungen von Esterphenoxylen zersetzen sich in wenigen Minuten. Die schnelle Zersetzung beruht wahrscheinlich primär auf der Hydrolyse der Estergruppe.

Bei EMK-Messungen muß man sicher sein, daß die Lösung im thermodynamischen Gleichgewicht mit den Elektroden ist. Deshalb ist es üblich, solange zu warten, bis sich ein konstantes Potential einstellt. Diese Technik ist auf die Esterphenoxyle nicht anzuwenden, da sich die Lösungen zersetzen. Es kamen zwei Auswege in Frage:

1) Die Anwendung einer Strömungsmethode: Die Lösung wird dauernd erneuert. Experimentell sind verschiedene Wege denkbar, z.B. eine konzentrierte Lösung des Esterphenoxyls in Tetrachlorkohlenstoff (solche Lösungen sind mehr als zehnmal so stabil wie alkoholische Lösungen) wird mit einer alkoholischen Lösung des Phenols und eines sauren Puffers gemischt,
oder
eine alkoholische Lösung des Phenols wird mit einer wässrigen Lösung eines Oxydationsmittels gemischt - diese Methode wurde von STONE und WATERS [5] für EPR-Untersuchungen instabiler Phenoxyle angewandt.

2) Das Potential und die Phenoxylkonzentration, d.h. die Extinktion bei 69o nm werden gleichzeitig gemessen. Sieht man von dem möglichen Einfluß der Zersetzungsprodukte des Phenoxyls auf das Potential ab, so ist die Lösung dann im thermodynamischen Gleichgewicht mit der Elektrode, wenn die Differenz

$$E - \frac{RT}{F} \ln [\text{Ø}\cdot]$$

zeitlich konstant ist.

Der zweite Ausweg wurde gewählt. Das Kernstück der Apparatur ist deshalb eine geräumige Doppelküvette (5 und 5o mm Schichtdicke), die genügend Platz für zwei Meßelektroden und eine Bezugselektrode bietet (Kap. II).

Das Prinzip, eine Lösung gleichzeitig elektrochemisch und spektroskopisch zu untersuchen, wurde schon oft mit Erfolg angewandt [6]. Neu ist wahrscheinlich die Konstruktion der Doppelküvette.

2. Das Elektrodenmaterial für die Phenol-Phenoxyl-Elektrode

Als die Apparatur fertig war, tauchte ein neues Problem auf: in sauren Lösungen lassen sich mit Platin - und wahrscheinlich auch mit anderen Edelmetallen - keine reversiblen Potentiale von Phenol-Phenoxyl-Systemen messen. Wegen ihrer großen katalytischen Aktivität wird an ihnen bei hohen Potentialen das Lösungsmittel elektrolytisch oxydiert. Das Problem ließ sich aber durch die Verwendung von Sinterborcarbid als Elektrodenmaterial befriedigend lösen.

D. Überblick über die Arbeit

Die Untersuchung der Esterphenoxyle

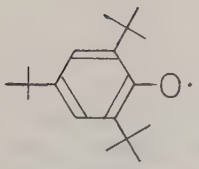
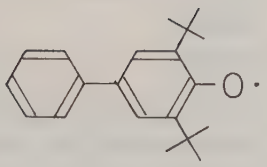
Die Untersuchung der Esterphenoxyle bestand aus drei Abschnitten:

1) Aus der Reinigung der Esterphenoxyle (Kap. II)
2) Aus der Bestimmung der Dissoziationskonstanten $K = [\text{ØO}\cdot]^2 / [(\text{ØO}\cdot)_2]$ und des Absorptionsspektrums der monomeren Phenoxyle (Kap. III)
3) Aus der Bestimmung der Redoxpotentiale und der Zerfallskonstanten der Phenoxyle (Kap. IV).

Andere Phenol-Phenoxyl-Systeme

Die für die Esterphenoxyle entwickelte Methodik setzt voraus, daß das Phenoxyl in Substanz zu erhalten ist. Da die präparative Darstellung und die Reinigung der Phenoxyle oft schwierig ist, wurde versucht, sie zu umgehen: Zwei Wege führten zum Erfolg:

1) Eine bestimmte Menge eines Phenoxyls wurde durch elektrolytische Oxydation des Phenols in der Meßzelle erzeugt. Anschließend wurde das Potential gemessen. Dieses Verfahren wurde auf die beiden Phenole

 und 

angewandt.(Siehe Kap. V).

2) Die Umsetzung

$$_1\text{ØO}\cdot + {}_2\text{ØOH} \rightleftharpoons {}_1\text{ØOH} + {}_2\text{ØO}\cdot$$

wurde quantitativ verfolgt. Dieses Verfahren wurde auf

$_1$ØO· = Äthylesterphenoxyl und

$_2$ØOH = 2,4,6-tri-tert.butyl-phenol

angewandt. (Siehe Kap. VI).

E. Einteilung der Arbeit

Alle technischen Einzelheiten sind in Kap. II enthalten:

Aufbau und Bedienung der Apparatur,
Herstellung der Elektroden,
Herstellung und Reinigung der Substanzen,
Genauigkeit der Messungen.

Im übrigen entspricht die Einteilung dem vorangegangenen Überblick.

Kap. II EXPERIMENTELLER TEIL

A. Die Apparatur

Die Apparatur besteht - abgesehen vom Küvettenhaus - aus einem Zeiss-Spektralphotometer PMQ II mit einem Doppelmonochromator MM 12. Wegen des etwas größeren Abstandes zwischen dem Küvettenhaus und dem Monochromator wurde eine Quarz-Sammellinse in den Strahlengang eingeschaltet. Es ist im übrigen nur das Küvettenhaus samt Inhalt näher zu beschreiben.

1. Küvette und Küvettenhaus

1.1 Die Küvette

Das Kernstück der Apparatur ist eine Doppelküvette +) aus Pyrex-Glas mit 5 und 5o mm Schichtdicke - Abb. 1a. Sie besteht aus einem zylindrischen Rohr von ca. 4o mm Ø und 12o mm Länge, das unten mit einem glatten Boden, oben mit einem Planschliff endet. Zwei einander gegenüberliegende Ausbuchtungen des Zylinders, die abgeschliffen und mit planparallelen Glasplatten versehen sind, ergeben eine Schichtdicke von (5o.o ± o.1)mm. Seitlich, in Höhe der 5o mm-Küvette, ist eine Küvette von (5.oo ± o.o1)mm Schichtdicke mit zwei Tuben an den Zylinder angeschmolzen. Der untere Tubus geht in eine Glasdurchführun über, die als offenes Glasrohr etwa 1o mm über dem Boden des Zylinders endet.

Ist die Küvette mit einer Flüssigkeit bis über den Ansatz des oberen Tubus gefüllt, so zirkuliert die Flüssigkeit bei magnetischer Rührung auch durch die seitlich angesetzte Küvette. Diese Möglichkeit der Konstruktion wurde durch Zufall bei einem Vorversuch entdeckt. Man kann nach diesem Prinzip einen hydrostatischen Unterdruck von mehreren cm Wassersäule erzeugen. Bei magnetischer Rührung mit Rührstäbchen von 2o mm Länge, 5 mm Ø und einer Rührgeschwindigkeit von ca. 5oo Umdrehungen/Min. wird der Inhalt der seitlichen Küvette in weniger als einer Minute praktisch quantitativ erneuert. Das läßt sich z.B. durch Zugabe eines Farbstoffes nachweisen.

+) Spezialanfertigung der Firma Hellma, Müllheim/Baden

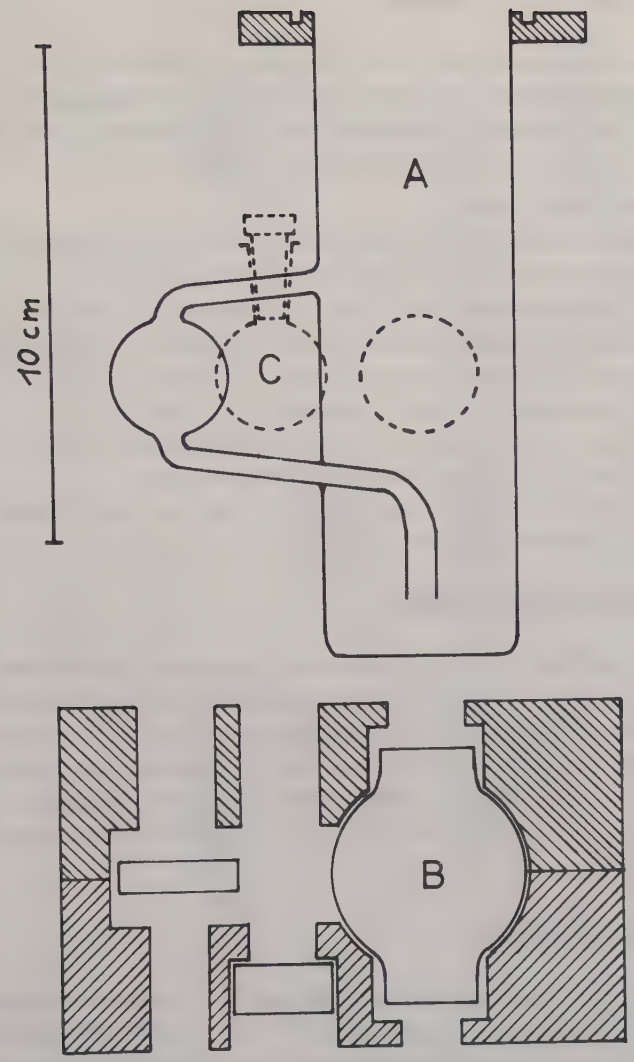


ABB. 1 Doppelküvette, A vertikaler Schnitt, B horizontaler Schnitt. C Vergleichsküvette.

1.2 Der Deckel der Küvette

Die Küvette endet oben mit einem Planschliff mit einer eingefräßten Rille, die verhindert, daß Dichtungsfett in die Küvette gelangt. Alles Zubehör der Küvette trägt ein gewölbter Deckel mit einem Planschliff - Abb. 2.

Der Deckel enthält

1 vertikale Schliffhülse NS 14.5/23 für die Aufnahme einer Bezugselektrode oder eines Thermometers,
1 schräg angeordnete Schliffhülse NS 14.5/23 für die Zugabe von festen Substanzen oder für die Aufnahme einer großen Gegenelektrode bei Elektrolyseversuchen,
3 schräg angeordnete Schliffhülsen NS 1o/19 (in Abb. 2 nicht zu sehen, aber in Abb. 3) für die Aufnahme von zwei Meßelektroden und eines Gaseinleitungsrohres,
1 horizontalen Schliffkern NS 1o/3o für die Ableitung des durchgeleiteten Gases.

1.3 Die Küvettenhalterung

Die Küvette wird in einem zweiteiligen Aluminiumblock gehaltert, der auch für die Aufnahme einer Vergleichsküvette dient. Abb. 1a zeigt einen horizontalen Schnitt in der Höhe der Küvettenfenster. Beide Hälften des Aluminiumblockes sind hohl und werden an den Außenumlauf eines Thermostaten angeschlossen. Der Deckel der Küvette wird durch Schrauben arretiert.

1.4 Das Küvettenhaus

Das Küvettenhaus enthält im wesentlichen einen Schlitten mit eingebautem Magnetrührer - Abb. 3. Der Magnetrührer wird über zwei Schnurscheiben und eine biegsame Welle angetrieben.

Der obere Teil des Schlittens besteht aus einer ausgefräßten Platte aus PVC, in die gerade der Aluminiumblock mit einer Küvette hineinpaßt. Durch die Verwendung von PVC bleibt der Wärmeübergang zwischen dem Aluminiumblock und dem Schlitten auch bei größeren Temperaturdifferenzen klein.

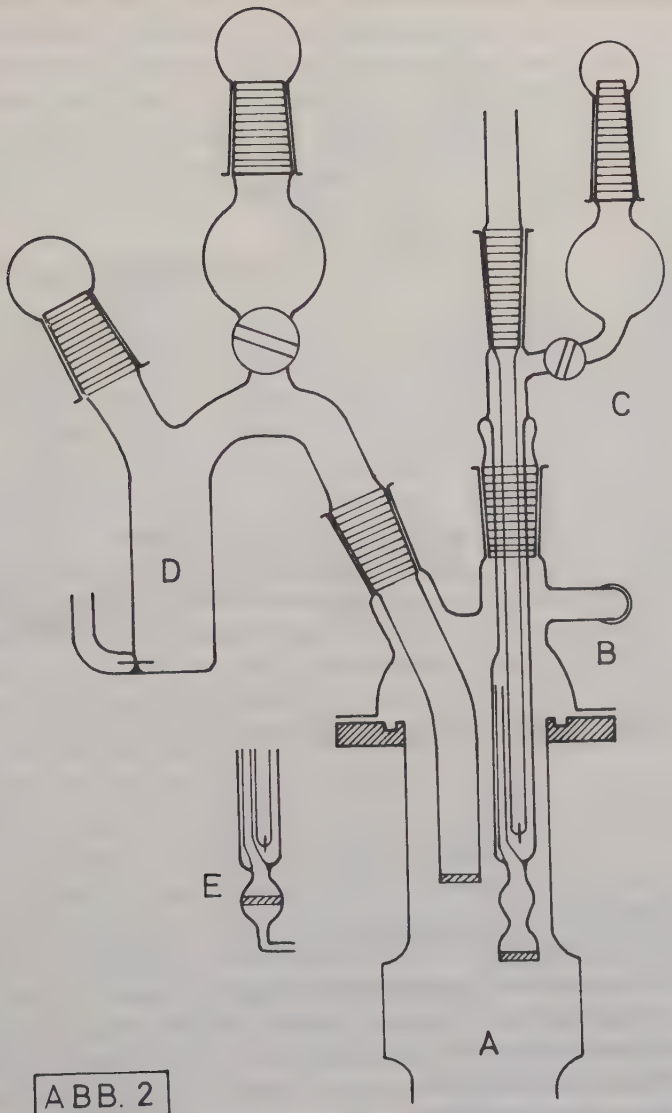


ABB. 2

Küvette (A) mit Deckel (B), Bezugselektrode (C) und Gegenelektrode für Elektrolysen (D). Bezugselektrode mit Luggin-Kapillare (E).

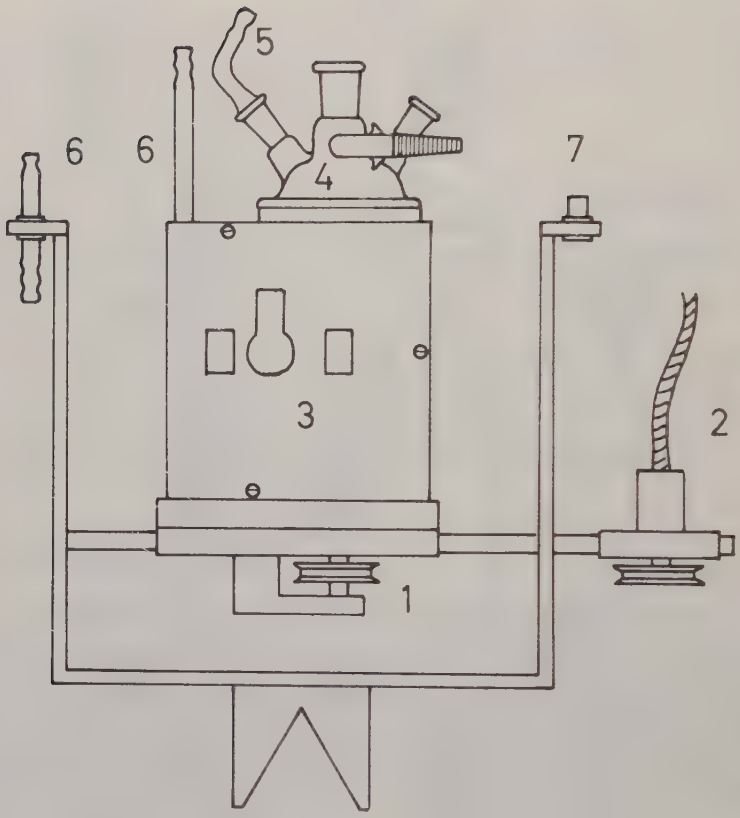


ABB. 3 Küvettenhaus ohne Haube

1 Schlitten mit eingebautem Magnetrührer
2 biegsame Welle
3 Aluminiumblock
4 Deckel der Küvette
5 Gaseinleitungsrohr
6 Zu- und Ableitung von Wasser
7 Durchführungen für Schläuche und Kabel

Das Küvettenhaus besteht oben aus einer überragenden horizontalen Platte mit einer abnehmbaren Haube. Die Platte hat mehrere Löcher für die Durchführung der nötigen Schläuche und Kabel. Die Haube hat eine seitliche Klappe, sodaß sie bei der Zugabe von Substanzen nicht immer abgenommen zu werden braucht.

2. Messung der Extinktion

Das Strahlenbündel, das aus dem Monochromatorspalt herauskommt, ist divergent. Es ist deshalb nötig, als Vergleichsküvette eine gleich große und gleich angeordnete Küvette zu verwenden. Um aber große Verschiebwege zu vermeiden, wurde trotzdem für beide Küvetten eine einzige Vergleichsküvette von 1o mm Schichtdicke verwendet. Bei der 5 mm-Küvette ergab sich dadurch eine geringe Anhängigkeit der Extinktion von der Spaltbreite (bzw. der Verstärkung) und von der Art der Empfängers (Photozelle oder Photomultiplier). Es wurde deshalb immer mit der gleichen Verstärkung gearbeitet, und der Wechsel Photozelle - Photomultiplier bei der gleichen Wellenlänge vorgenommen.

Das Verhältnis der Schichtdicken der beiden Küvetten war genauer als auf 1 % gleich 1o:1.

Bei allen Extinktionsmessungen wurde erst die Extinktion A_o der leeren (Elektrolyt-)Lösung gemessen, dann die Substanz zugegeben und die Extinktion A gemessen. Das Volumen änderte sich bei den Substanzzugaben praktisch nicht (max. o.5 g Substanz auf 1oo ml Lösung). Die Differenz $A-A_o$ war dann die von der absorbierenden Substanz herrührende Extinktion. Das Verfahren ermöglichte es, bis zu 29o nm zu kommen, obwohl sich die verschieden starke Absorption des Glases der einzelnen Küvetten schon bei 33o nm bemerkbar machte. Dabei wirkte sich sehr günstig aus, daß wegen der Verwendung eines Doppelmonochromators kein Streulicht zu berücksichtigen war.

Die Esterphenoxyle haben z.T. sehr scharfe Maxima. Es wurde nachgeprüft, ob die Extinktion im Maximum von der Spaltbreite abhängt. Es konnte bei Verdopplung der Spaltbreite keine Abhängigkeit festgestellt werden (bei Bezug auf entsprechende Messungen mit der leeren Lösung).

3. Messung des Potentials

Für die ersten Versuche wurde ein Metrom-pH-Meter mit Teilkompensation verwendet (Genauigkeit $\pm$ 1 mV). Da einer meßbaren Änderung der Phenoxylkonzentration, bzw. der Extinktion, von 1 % die Potentialänderung $\frac{RT}{F}$ ln 1.01 $\approx$ 0.25 mV entspricht, war eine genauere Spannungsmessung wünschenswert. Für alle in dieser Arbeit angeführten Messungen wurde ein

technischer Kompensator der Fa. Ruhstrat
(abs. Genauigkeit besser als 0.02 % bezogen auf die größte meßbare Spannung, Ablesegenauigkeit 0,1 mV)

und als Nullinstrument ein

Knick-pH-Meter
(Nullpunktskonstanz besser als 0.05 mV, Eingangswiderstand $> 5 \cdot 10^{11}$ Ohm)

Als Gleichspannungsquelle diente ein Bleiakkumulator, als Bezugsspannung ein Internationales Weston-Element. Alle Spannungen sind in internationalen Volt angegeben.

Bei der Untersuchung der Esterphenoxyle wurde das Normalelement nicht thermostatisiert. Der Kompensator ist auf die Spannung des Weston-Elementes bei $20^{\circ}C$, 1018·3 mV, geeicht. Einer Schwankung der Temperatur von $\pm$ $5^{\circ}C$ entspricht eine Spannungsänderung von ca. $\pm$ 0.2 mV, d.h. ca. 0.02 %. Bei einem Redoxpotential von 1000 mV entspricht das ebenfalls $\pm$ 0.2 mV.

Bei der Untersuchung der übrigen Phenol-Phenoxyl-Systeme wurde das Normalelement auf $15^{\circ}C$ thermostatisiert. Die gemessenen Spannungen wurden dann mit dem Faktor 1.0002 multipliziert.

B. Elektroden

1. Bezugselektrode

Um Diffusionspotentiale zu vermeiden, wurde bei allen Messungen in acetatgepufferten Lösungen eine Quecksilber(I)-acetatelektrode [7)8)] als Bezugselektrode benutzt. Die Konstruktion geht aus Abb. 4 hervor.

1.1 Ansetzen der Elektrode

Die Elektrode wird o.5 bis 1 cm hoch mit Quecksilber und mit wenig Quecksilber(I)acetat gefüllt; der in ein Glasrohr eingeschmolzene Platinkontakt wird eingesetzt (der NS 1o-Schliff und der Hahn werden mit wenig Silikonfett geschmiert). Die Elektrolytlösung wird von unten her durch die Fritte in die Elektrode gedrückt. Durch leichtes Kippen werden oben sitzende Luftblasen verdrängt. Das kleine Vorratsgefäß wird etwa zur Hälfte gefüllt.

Die Quecksilber(I)acetat-Elektrode ist, im Gegensatz zur Kalomelelektrode, sauerstoffunempfindlich. Unter Luftausschluß angesetzte Elektroden zeigten auf o.1 mV genau das gleiche Potential. Vermutlich liegt das an der größeren Löslichkeit des Quecksilber(I)acetats.

1.2 Eignung der Quecksilber(I)acetatelektrode

Das Potential der Quecksilber(I)acetat-Elektrode wurde bei jedem Versuch zunächst gegen die Wasserstoffelektrode gemessen. Das Potential der Phenol-Phenoxyl-Elektrode konnte dann ebenfalls auf die Wasserstoffelektrode bezogen werden. Bei Verwendung der gleichen Elektrolytlösung und Berücksichtigung von Luftdruckveränderungen ließ sich die EMK der Kette

$$Pt \mid Hg \mid [Hg_2Ac_2] \ , \ --- \,\vdots\, --- \mid H_2, Pt$$

--- = NaAc, HAc in Äthanol

innerhalb der Meßgenauigkeit ($\pm$ o.1 mV) reproduzieren. Ähnliche gute Erfahrungen mit der Quecksilber(I)acetat-Elektrode und Isopropanol als Lösungsmittel hat K. SCHWABE [8)] gemacht.

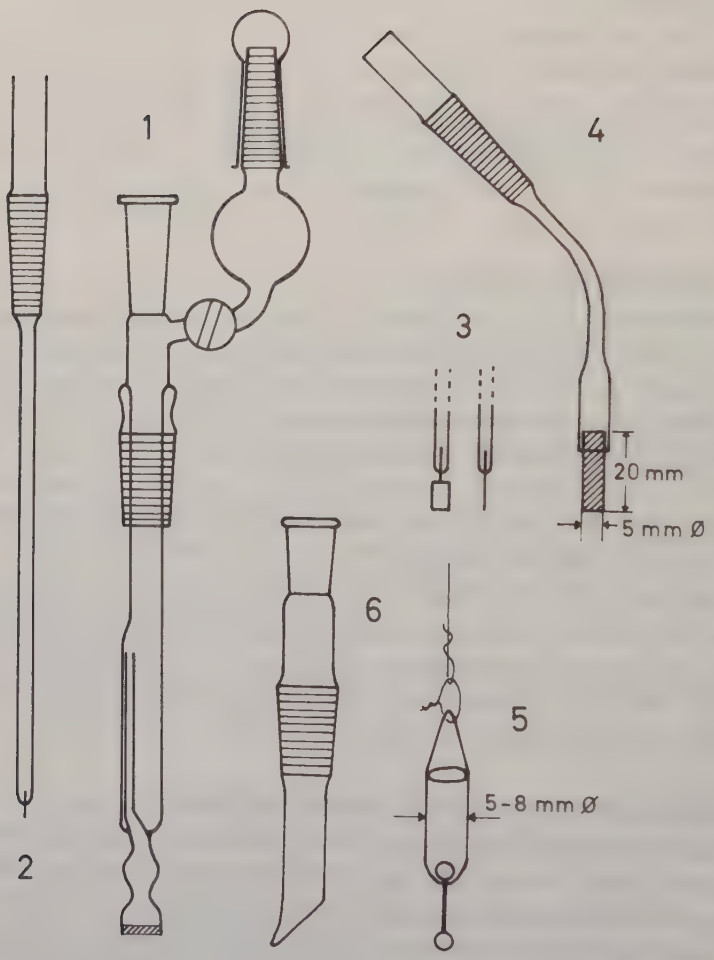


ABB. 4

1 Bezugselektrode
2 Platinkontakt für die Bezugselektrode
3 Platinelektroden
4 Sinterborcarbidelektrode
5 Wägegläschen
6 Rohr zum Einführen von Wägegläschen

2. Platinelektroden

Als Wasserstoffelektrode wurde ein Platinblech von ca. 1 cm^2 Oberfläche benutzt - Abb. 4. Es wurde vor jedem Versuch frisch platiniert mit bleiacetathaltiger Platienierungslösung [7].

Als Platinelektrode für Redoxpotentialmessungen wurde ein ca. 1 mm starker, 2o mm langer eingeschmolzener Platindraht verwendet. Er wurde vor jedem Versuch mit Chromschwefelsäure gereinigt.

3. Borcarbidelektroden

Die Borcarbidelektroden bestanden aus o.5 cm starken, 2 cm langen, zylindrischen Sinterborcarbidstäbchen [+]. Ihre Montage bereitet Schwierigkeiten[9]. Die folgende Technik wurde angewandt:

Das Sinterborcarbidstäbchen wird in der Nähe einer Sparflamme erwärmt und an einem Ende mit geschmolzenem Polyäthylen beschmiert. Die Endfläche muß aber frei bleiben. Das Stäbchen wird in ein eng passendes Glasrohr eingesetzt und mit Polyäthylen abgedichtet - Abb. 4. Der Kontakt zwischen dem Borcarbid und einem Ableitungsdraht wird durch Quecksilber hergestellt.

Die Reinigung der Sinterborcarbidelektroden ergab sich zum Teil aus der Montage. Sie wurden der Reihe nach mit Xylol (zur Entfernung des Polyäthylens), Tetrachlorkohlenstoff (zur Entfernung des Xylols), Salpetersäure [9] und Wasser ausgekocht. Die gereinigten Elektroden wurden bei 15o° getrocknet.

4. Gegenelektrode für Elektrolyseversuche

Für Elektrolyseversuche wurde eine große Quecksilber(I)-acetat-Gegenelektrode verwendet -Abb. 2.

[+] Hersteller: Deutsche Norton-GmbH., Wesseling Bz. Köln; Elektroschmelzwerk Kempten, GmbH., München 22.

C. Bedienung der Apparatur

1. Füllung der Küvette

Die leere Küvette wurde zusammen mit dem Deckel, Schliffstopfen und einem Rührstäbchen gewogen, mit dem Lösungsmittel oder der Elektrolytlösung gefüllt und wieder gewogen. Aus Einwaage und Dichte des Lösungsmittels wurde das Volumen berechnet. Bei weniger genauen Versuchen wurde das Volumen aus der Höhe des Flüssigkeitsspiegels mit Hilfe einer Eichkurve bestimmt.

2. Entfernung von Sauerstoff

Außer dem Planschliff waren alle Schliffe ungefettet. Der Ausschluß von Sauerstoff wurde durch dauerndes Durchleiten von vorgesättigtem Reinstickstoff (bzw. Wasserstoff) erreicht. Das abgehende Gas wurde zur Kontrolle durch eine nachgeschaltete Waschflasche geleitet. Dadurch herrschte in der Küvette immer ein geringer Überdruck von 1-2 Torr.

Für die bewegliche Zuleitung der vorgesättigten Gase wurde ein Polyäthylenschlauch verwendet. PVC-Schläuche sind ungeeignet, weil sie einen Weichmacher enthalten, der allmählich herausgelöst wird.

3. Zugabe von festen Substanzen

Für die Zugabe fester Substanzen wurden kleine Wägegläschen gebaut - Abb. 4. Sie bestehen aus Glasröhrchen, die an dem einen Ende einen Henkel aus Glas haben, an dem anderen konisch ausgezogen und abgeschliffen sind. Das offene konische Ende wird durch eine Glaskugel geschlossen, an der eine zweite Kugel hängt.

Die mit einer Substanz gefüllten Gläschen wurden an einem dünnen Platindraht über ein besonderes Einführungsrohr - Abb. 4 - in die Küvette eingeführt und auf den Boden mehrmals aufgesetzt. Die feste Substanz fiel dabei heraus oder wurde gelöst. Vor dem Herausziehen wurden die Wägegläschen ausgeschüttelt.

Die Methode hat sich besonders bei kleinen Substanzzugaben bewährt.

D. Genauigkeit der Messungen

Extinktionen wurden auf o.5 bis 1.o % gemessen, Potentiale auf o.1 bis o.2 mV, das entspricht der Änderung einer Konzentration von ebenfalls o.5 bis 1.o %.

Es erschien deshalb sinnvoll, alle übrigen Größen so genau zu messen, daß die Summe der absoluten Beträge der prozentualen Fehler unter einem Prozent blieb.

Bei allen Wägungen wurde der Auftrieb nicht berücksichtigt, auch bei der Bestimmung der Dichte nicht. Die Volumina waren deshalb trotzdem richtig.

Die Meßfehler und die Vernachlässigungen waren:

Gewicht der Lösungen:	± o.1 %
Dichte der Lösungen:	± o.1 %
Änderung des Gewichts der Lösung durch Zugabe fester Substanzen (maximal):	+ o.5 %
Verlust an Lösung durch die Wägegläschen bei 5 bis 8 Substanzzugaben:	- o.1 %
Änderung des Gewichts der Lösung bei mehrtägigem Durchleiten von Stickstoff:	- o.1 %

Bei der Wasserstoffelektrode wurde die Eintauchtiefe des Platinbleches und der Überdruck durch die nachgeschaltete Waschflasche nicht berücksichtigt. Dadurch entsteht ein Fehler, der kleiner als o.1 mV ist.

Temperaturkonstanz: Die Temperatur des Thermostaten wurde auf $\pm$o.1°C oder besser geregelt. Das Kontrollthermometer wurde mit einem geeichten Thermometer geeicht. Die Küvette eignet sich für Messungen bei Zimmertemperatur oder bis zu 1o° tieferen Temperaturen. Bei Temperaturen über der Zimmertemperatur kondensiert das Lösungsmittel am kälteren Deckel der Küvette, wodurch das Volumen allmählich größer wird. Bei Temperaturen unter 15°C beschlagen im Sommer die

Fenster der Küvetten. Bei einer Zimmertemperatur von 2o-25°C und einer Thermostatentemperatur von 15.o°C war die Temperatur in der Küvette bei magnetischer Rührung kleiner als 15.1°C.

E. Substanzen (außer den Phenoxylen)

1. Äthanol: Mit Petroläther vergälltes Äthanol wurde durch Destillation über eine 1 m lange Drahtwendel-Füllkörperkolonne gereinigt. Der Petroläther, Benzol und auch Toluol gehen im Vorlauf über. Die Reinheit wurde kontrolliert durch das UV-Spektrum und gaschromatographisch. Aromatische Kohlenwasserstoffe waren nicht nachzuweisen. Das Äthanol hatte fast "Uvasol"-Qualität (Merck).

Der Wassergehalt wurde durch Karl-Fischer-Titration bestimmt. Er war kleiner als o.5 %. Auf völlige Wasserfreiheit kam es bei den Messungen nicht an, nur darauf, dass der Wassergehalt während einer Messung konstant blieb. Ein kleiner Wassergehalt wirkte sich deshalb sogar günstig aus.

2. Natriumacetat: wasserfreies Natriumacetat p.a. (Merck).

3. Eisessig: Eisessig wurde über Chromsäure unter Rückfluß gekocht und abdestilliert. Wasserfreier Eisessig wurde durch Umsetzung mit Bortriacetat hergestellt [10].

4. Quecksilber: puriss. (Merck)

5. Quecksilber(I)acetat: wurde aus einer gesättigten filtrierten Lösung von Quecksilber(I)nitrat (ca. o.5 %) durch Zugabe von Natriumacetat ausgefällt, in einem Glasfiltertiegel abgesaugt, mit schwach essigsauren Wasser gewaschen und über P_2O_5 getrocknet.

6. Tetrachlorkohlenstoff: puriss. schwefelfrei (Merck)

7. Benzol: p.a. (Merck)

8. Petroläther: mit basischem Aluminiumoxid chromatographisch gereinigt.

9. Stickstoff: Bombenstickstoff wurde mit reduziertem BTS-Kupferkatalysator (BASF) von Sauerstoff befreit.

10. Wasserstoff: Elektrolytwasserstoff wurde ohne weitere Reinigung benutzt.

F. Reinigung und Analytik der Esterphenoxyle

1. Darstellung der Esterphenole

Die Esterphenole wurden nach [11)12)] hergestellt und gereinigt [+)].

2. Darstellung der Esterphenoxyle

Die Esterphenoxyle wurden nach [11)] durch "oxidative Fällung" der Phenole mit $K_3Fe(CN)_6$ in alkalischer Lösung bei o bis 5°C hergestellt. Der Niederschlag läßt sich nur schwer abfiltrieren. Da die rohen Esterphenoxyle ohnehin gereinigt werden mußten, wurde für die Filtration Glaswatte verwendet.

3. Reinigung der Esterphenoxyle

Über die Reinigung der Esterphenoxyle war praktisch nichts bekannt. Es wurden zwei Möglichkeiten erprobt.

3.1 Säulenchromatographische Reinigung der Esterphenoxyle

Es wurde eine Glasapparatur gebaut, die es ermöglichte, alle Operationen - vom Lösen des rohen Phenoxyls bis zur Trocknung des gereinigten Phenoxyls - unter Stickstoff durchzuführen. Durch Verwendung eines doppelwandigen Chromatographierohres in der Art eines Liebigkühlers konnte bei beliebigen Temperaturen gearbeitet werden.

[+)] Fräulein Ingrid Glas danke ich sehr für die Darstellung und Reinigung der Esterphenole und für die Darstellung der Esterphenoxyle.

Lösungen der Esterphenoxyle in Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform + Tetrachlorkohlenstoff oder Benzol + Tetrachlorkohlenstoff wurden bei -1o bis -3o°C (Ultra-Kryostat UK 4o) chromatographiert. Adsorbentien waren: Kieselgel, saures, neutrales, und basisches Aluminiumoxid (je bei 3oo-4oo°C getrocknet). In allen Fällen war eine gute Trennung zu beobachten:

1) Eine gelborange Zone, die sich leicht eluieren ließ: 2,6,2',6'-tetra-tert.butyl-diphenochinon
2) Eine blaugrüne Esterphenoxyl-Zone
3) Eine bräunliche "Schmutz-Zone".

Das Esterphenoxyl läßt sich mit den genannten Lösungsmitteln nur langsam eluieren, mit Diäthyläther gut, aber Lösungen in Diäthyläther sind weniger beständig.

Die chromatographische Reinigung der Esterphenoxyle ist zu empfehlen für Versuche, bei denen das Eluat direkt verwendet werden kann, z.B. für ERP-Messungen oder für spektroskopische Untersuchungen. Für die Darstellung der reinen festen Esterphenoxyle bringt sie - wie sich später herausstellte - keine wesentlichen Vorteile, weil sich das Diphenochinon wegen seiner guten Löslichkeit auch durch Umkristallisieren leicht entfernen läßt. Das Eluat muß in jedem Falle durch Vakuumdestillation zur Trockne eingedampft werden, weil sich Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff enthaltende Lösungen der Esterphenoxyle nur sehr schwer oder garnicht zur Kristallisation bringen lassen.

Optimal wäre wohl eine Technik, bei welcher der Umkristallisation eine Filtration der Lösung über eine kurze gekühlte Säule mit Aluminiumoxid vorausgeht.

3.2 Reinigung der Esterphenoxyle durch Umkristallisation

Abb. 5 zeigt die hierfür gebaute Glasapparatur. Sie besteht aus zwei gleich großen Schenkeln von je ca. 1oo ml Volumen, die in einem rechten Winkel zueinander stehen und

durch eine Fritte (Porengröße 2,2o mm Ø) voneinander getrennt sind. Der linke Schenkel ist ummantelt und wird durch den Außenumlauf eines Kryostaten bei Bedarf gekühlt. Die Apparatur kann von beiden Seiten evakuiert oder mit Stickstoff gefüllt werden durch zwei Hähne (B), die auf den Schliffkernen 1 und 3 von A sitzen.

Schliffkern A2 dient zum Einfüllen des rohen Esterphenoxyls oder eines Lösungsmittels durch den Tropftrichter C. Schliffkern A4 wird für die Zugabe von Impfkristallen und zum Herausholen der gereinigten Substanzen benötigt.

Durch die Verwendung von langen Schliffkernen (unten) und normalen Schliffhülsen (oben) ist es möglich, alle Schliffe zu fetten, ohne daß Schliffett in die Apparatur gelangt.

Für die Erzeugung des Vakuums wurde eine Quecksilberdampfstrahlpumpe mit einer Wasserstrahlpumpe als Vorpumpe benutzt. Eine mit flüssiger Luft gekühlte Kühlfalle erlaubte das schnelle Absaugen größerer Lösungsmittelmengen.

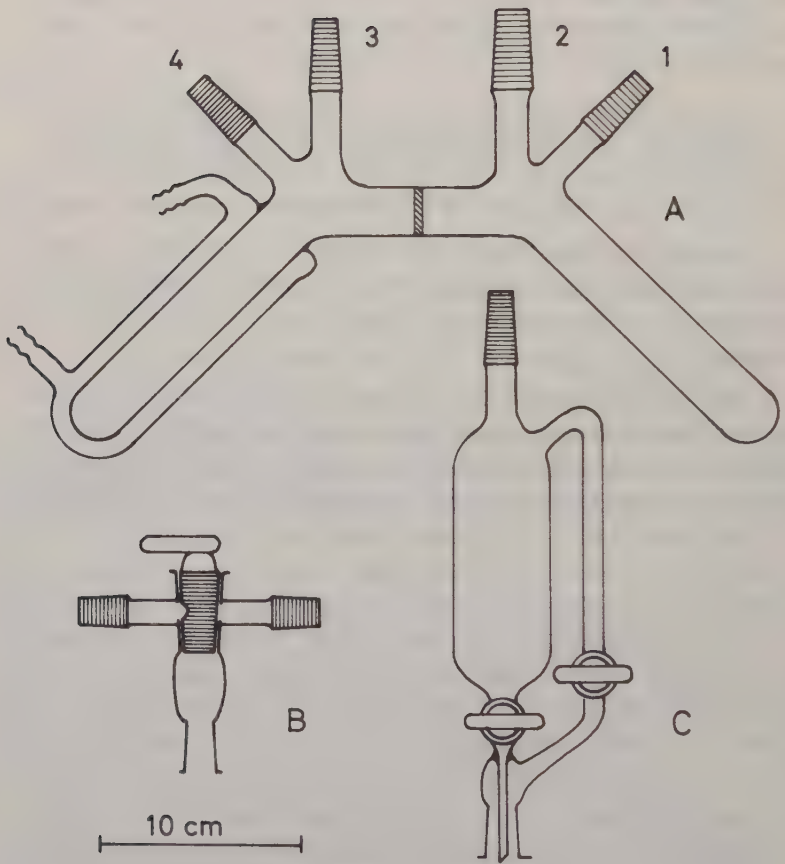


ABB. 5 Apparatur zum Umkristallisieren der Esterphenoxyle

Reinigungsprozedur

In den rechten Schenkel der Apparatur wurden ca. 5 g rohes Esterphenoxyl gebracht, in beide Schenkel je ein 2 cm langes teflonummanteltes Magnetrührstäbchen. Die Apparatur wurde evakuiert und mit Stickstoff gefüllt. Bei strömendem Stickstoff wurde der Tropftrichter C aufgesetzt.

Als Lösungsmittel diente (ca. 7o ml)
für Äthylesterphenoxyl Petroläther (5o-7o°)
für Methylesterphenoxyl Petroläther (5o-7o°) mit 1o-2o % Benzol.

Das Lösungsmittel wurde im Tropftrichter durch Durchleiten von Stickstoff von Sauerstoff befreit und dann in den rechten Schenkel gefüllt. Durch magnetisches Rühren wurde das Esterphenoxyl gelöst. Die Lösung wurde in den linken Schenkel filtriert, auf -4o bis -5o°C gekühlt und mit etwas festem Esterphenoxyl angeimpft. Nach Beendigung der Kristallisation wurde die Mutterlauge von links nach rechts abfiltriert. Der rechte Schenkel wurde mit flüssiger Luft gekühlt. Nach Evakuierung der Apparatur wurde die Kühlung entfernt, sodaß das Lösungsmittel in den linken Schenkel zurückdestillierte. Das letzte Drittel des Lösungsmittels wurde direkt in die Kühlfalle abdestilliert und durch die gleiche Menge Petroläther (3o-5o°) ersetzt, der dann ebenfalls in den linken Schenkel destilliert wurde.

Nach der Rückdestillation wurde der linke Schenkel so weit erwärmt (ca. o°C), bis sich der größte Teil des Esterphenoxyls gelöst hatte, dann wurde wieder auf -5o°C gekühlt, usw..

Beim Äthylesterphenoxyl waren 3 Kristallisationen nötig, beim Methylesterphenoxyl 4-5. (Das rohe Methylesterphenoxyl ist stärker verunreinigt, vermutlich weil sich wegen der leichteren Hydrolisierbarkeit der Methoxycarbonyl-Gruppe in alkalischer Lösung mehr instabiles "Säurephenoxyl" bildet).

Die gereinigten Esterphenoxyle waren fast farblos. Die Ausbeute betrug 3o bis 5o % bezogen auf das Rohprodukt.

4. Analytik der Esterphenoxyle

Es ist üblich den Phenoxylgehalt jodometrisch zu bestimmen [11]. Ein Phenoxyl wird in Eisessig gelöst, mit Natriumjodid versetzt und nach Verdünnen mit Wasser mit Thiosulfat titriert.

Eine etwas andere Technik wurde in dieser Arbeit angewandt, durch die vermieden wird, daß gelöstes Phenoxyl sich zersetzt, bevor es mit Natriumjodid umgesetzt wird. Eine ähnliche Technik wurde schon von anderen Autoren angewandt [13].

Methodik: In einem Reagensglas wird durch ca. 10 ml reinen Eisessig Reinstickstoff geleitet (5-10 Min.). Etwa 1 g Natriumjodid und - in einem Wägegläschen - etwa 50 mg Phenoxyl werden zugegeben. Nach 5-10 Minuten ist das Phenoxyl vollständig gelöst. Die Lösung wird mit Wasser auf das dreifache Volumen verdünnt und mit Thiosulfat titriert (beim Verdünnen scheidet sich das Phenol als weißer Niederschlag aus).

Wesentlich ist die Berücksichtigung der großen Sauerstoffempfindlichkeit von Natriumjodid-Lösungen in Eisessig. Mit Wasser verdünnte Lösungen verhalten sich normal.

Mit dieser Technik ließen sich Phenoxylgehalte auf $\pm$ 0.5 % genau bestimmen. Blindversuche ergaben keinen Thiosulfatverbrauch.

Einschränkung: Die Methode führt nur bei frisch gereinigten Phenoxylen zu eindeutigen Ergebnissen. Rohe oder ältere, an der Luft aufbewahrte, Phenoxyle enthalten Verunreinigungen, die ebenfalls Jod frei machen; hier ist die spektroskopische Bestimmung des Phenoxylgehaltes zuverlässiger (diese setzt aber voraus, daß die Dissoziationskonstante K des dimeren Phenoxyls und das Absorptionsspektrum des monomeren Phenoxyls bekannt sind - siehe Kap. III).

Kap. III MONOMEREN - DIMEREN - GLEICHGEWICHT DER ESTERPHENOXYLE

A. Grundlagen

Bei der quantitativen Untersuchung von Dimerisierungs-, Assoziations- oder ähnlichen Gleichgewichten nutzt man irgend einen Unterschied in den Eigenschaften der verschiedenen Teilchenarten. Bei den Esterphenoxylen ist der auffälligste Unterschied zwischen monomerer und dimerer Form die Absorption des monomeren Phenoxyls im sichtbaren Spektralbereich. Er eignet sich auch am besten für quantitative Messungen.

1. Ableitung der Formeln [14)]

Die im folgenden abgeleiteten Formeln setzen voraus, daß es sich um ideale verdünnte Lösungen handelt. Die experimentellen Ergebnisse sind im Einklang mit dieser Voraussetzung, sodaß sich eine weitere Diskussion erübrigt.

Es sei

- c_1 die Konzentration des monomeren Phenoxyls,
- c_2 die Konzentration des dimeren Phenoxyls,
- c_o die Phenoxylgesamtkonzentration,
- K die Gleichgewichtskonstante der Reaktion $(\text{ØO}\cdot)_2 \rightleftharpoons 2\ \text{ØO}\cdot$,
- A der Extinktionsmodul, d.h. die Extinktion einer Lösung von 1 cm Schichtdicke [+)],
- ε der molare Extinktionskoeffizient.

[+)] Der Buchstabe E wird für die Bezeichnung des Potentials benötigt. Für die Bezeichnung des Extinktionsmoduls und der Extinktion wurde daher der Buchstabe A gewählt. Der Extinktionsmodul hat die Dimension cm^{-1}, die Extinktion ist dimensionslos und wird durch einen hochgestellten Index gekennzeichnet, der die Schichtdicke in mm angibt.

Es gelten die Gleichgewichtsbeziehung

$$K = (c_1)^2/c_2, \tag{1}$$

die Bilanzgleichung

$$c_o = c_1 + 2\, c_2 \tag{2}$$

und für jede Wellenlänge, bei der nur das monomere Phenoxyl absorbiert, die Gleichung

$$A = \varepsilon_1 c_1 \equiv \varepsilon c_1 \,. \tag{3}$$

Eliminierung von c_1 und c_2 in (2) mit Hilfe von (1) und (3) führt zu

$$c_o = \frac{A}{\varepsilon} + \frac{2\,A^2}{K\,\varepsilon^2} \tag{4}$$

Die Meßgrößen A und c_o in (4) lassen sich auf drei verschiedene Arten so kombinieren, daß sich eine lineare Abhängigkeit ergibt:

$$A = -\frac{\varepsilon K}{2} + \frac{\varepsilon^2 K}{2} \cdot \frac{c_o}{A} \tag{5}$$

oder

$$\frac{A^2}{c_o} = \frac{\varepsilon^2 K}{2} - \frac{\varepsilon K}{2} \cdot \frac{A}{c_o} \tag{6}$$

oder

$$\frac{c_o}{A^2} = \frac{2}{\varepsilon^2 K} + \frac{1}{\varepsilon} \cdot \frac{1}{A} \,. \tag{7}$$

Nach (5) ist $1/\varepsilon$ der Schnittpunkt einer Geraden mit der Abszisse - Abb. 6a; nach (6) ist ε der Schnittpunkt einer Geraden mit der Abszisse - Abb. 6b; nach (7) ist $1/\varepsilon$ die Steigung einer Geraden.

Am einfachsten ist die Darstellung der Meßergebnisse nach (5). Die Punkte liegen hier am schönsten auf einer Geraden, weil in beide Variablen keine der Meßgrößen A und c_o quadratisch eingeht.

Vergleicht man aber Abb. 6a mit Abb. 6b, so sieht man: bei der Darstellung nach (5) ist $1/\varepsilon$ die kleinste aller möglichen Abszissen, d.h., die graphische Extrapolation auf A = 0 ist ungenau; bei der Darstellung nach (6) ist ε die größte aller möglichen Abszissen, d.h., die graphische Extrapolation auf $A^2/c_o = 0$ läßt sich sehr genau ausführen. Aus diesem Grunde wurden alle Messungen nach (6) ausgewertet.

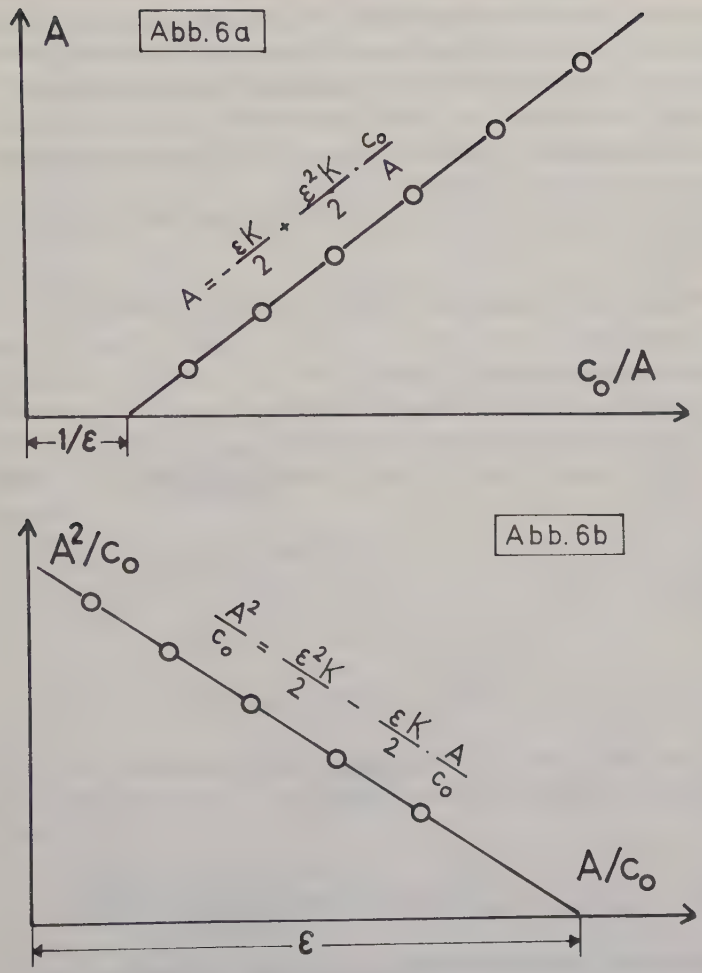


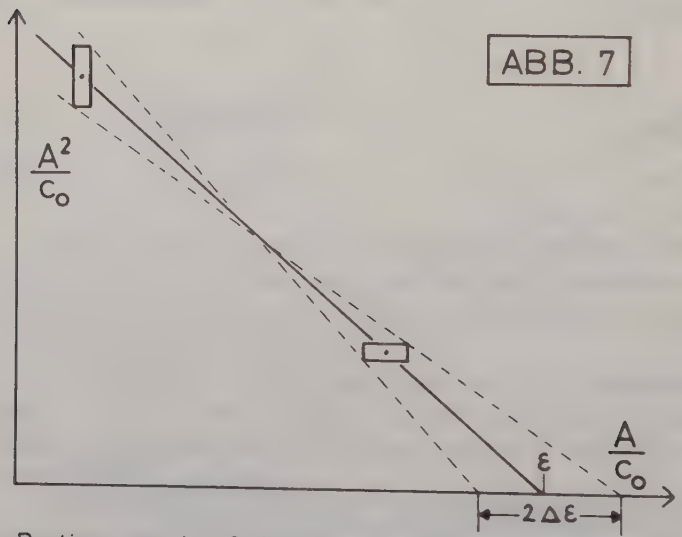
ABB. 6 Graphische Bestimmung von $1/\varepsilon$ nach (5) - Abb. 6a – und von ε nach (6) – Abb. 6b.

2. Zuverlässigkeit der Extrapolation

Die Extrapolation auf $A^2/c_o = 0$ ist umso besser, je größer bei gleicher Meßgenauigkeit der Bereich ist, in dem Punkte vorliegen. An sich genügen zwei Punkte zur Festlegung der Geraden. Wählt man dazu die beiden äußersten Punkte und berechnet aus ihrer abgeschätzten Genauigkeit den entsprechenden Größtfehler von ε, so hat man ein ungefähres Maß für die Zuverlässigkeit von ε. Als wahrscheinlicher Fehler wurde die Hälfte dieses Größtfehlers angenommen.

Das Verfahren ist graphisch in Abb. 7 dargestellt.

ABB. 7



Bestimmung des Größtfehlers von ε aus den Größtfehlern von A^2/c_o und A/c_o an den Enden des Meßbereiches.

B. Lösungen von Methylesterphenoxyl in Tetrachlorkohlenstoff

Die geringe Stabilität alkoholischer Lösungen der Esterphenoxyle bringt einige Schwierigkeiten mit sich. Zur Einarbeitung wurden daher zunächst einige Versuche mit Tetrachlorkohlenstoff als Lösungsmittel unternommen.

1. Monomeren-Dimeren-Gleichgewicht bei 15.o und 25.o°C

Das monomere Methylesterphenoxyl hat Absorptionsmaxima bei 14400, 23700, und 25000 cm^{-1}. Die Bande bei 14400 cm^{-1} ist für genaue Messungen am geeignetsten, da hier unvermeidbare "gelbe" Verunreinigungen praktisch nicht absorbieren. Es wurde daher bei 15.o und 25.o°C die Extinktion $A_{14,4}$ in Abhängigkeit von der Phenoxylgesamtkonzentration c_o gemessen. Bei 15.o°C wurden außerdem noch die Extinktionen bei 23700 und 24950 cm^{-1} gemessen. Die Ergebnisse sind in den Tabellen 1 und 2 zusammen- und in Abb. 8 nach Gl. (6) dargestellt.

Es wurde graphisch gefunden

$$\varepsilon_{14,4} = 730 \text{ l/Mol cm}$$
$$K_c^{15} = 0{,}98_0 \cdot 10^{-3} \text{ Mol/l}$$
$$K_c^{25} = 1{,}85_3 \cdot 10^{-3} \text{ Mol/l}$$

Aus der Temperaturabhängigkeit von K läßt sich die Dissoziationsenthalpie bei unendlicher Verdünnung berechnen. Es gilt:

$$\frac{d \ln K_c}{d T} = \frac{\Delta H^{\infty}}{RT^2} - \alpha \Delta \nu \qquad (8)$$

α = Ausdehnungskoeffizient

$\Delta \nu$ = Änderung der Molzahl, hier $\Delta \nu = +1$

(Formel (8) ist z.B. bei E.A. Guggenheim, "Thermodynamics", 3.Auflage 1957, Seite 319 unter 7.18.2 zu finden).

Tabelle 1 : Konzentrationsabhängigkeit der Absorption von Methylesterphenoxyl in Tetrachlorkohlenstoff bei 15.o°C.

$10^4 \cdot c_o$	$A_{14.4}$	$A_{23.7}$	$A_{24.9}$	$\frac{A_{14.4}}{c_o}$	$\frac{A^2_{14.4}}{c_o}$
o.897	o.o564	o.o448	o.o288	628.8	35.46
1.8o4	o.1o18	o.o812	o.o524	564.3	57.45
3.611	o.1744	o.1396	o.o9o4	483.o	84.23
6.89	o.281o	o.227	o.1474	4o7.7	114.57
13.47	o.44o	o.356	o.238	326.6	143.72
25.13	o.649	o.528	o.362	258.2	167.6
48.27	o.957	o.748	o.558	198.3	189.7
86.o4	1.347	1.12o	o.822	156.5	21o.9

Dimensionen: c_o in Mol/l, A in cm^{-1}.

Tabelle 2 : Konzentrationsabhängigkeit der Absorption von Methylesterphenoxyl in Tetrachlorkohlenstoff bei 25.o°C.
Dimensionen: c_o in Mol/l, A in cm^{-1}.

$10^4 \cdot c_o$	$A_{14.4}$	$A_{14.4}/c_o$	$A^2_{14.4}/c_o$
o.597	o.o414	693.5	28.7
1.5o5	o.o97o	644.5	62.5
4.9o	o.262	534.8	14o.1
9.11	o.418	459.o	191.8
16.15	o.624	386.5	241.2
29.71	o.928	312.3	289.8
48.73	1.26o	258.6	325.8
94.o	1.846	196.3	362.5

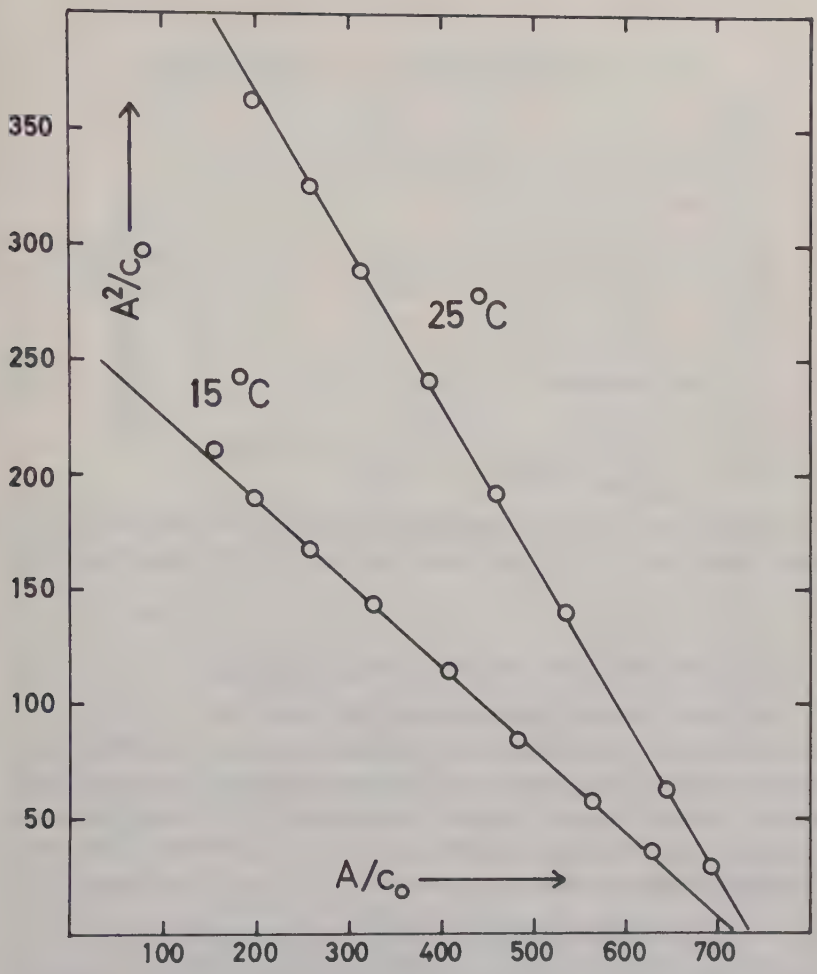


ABB. 8 Methylesterphenoxyl in CCl_4 bei 15 und 25 °C. A = Extinktionsmodul bei 14400 cm^{-1}. c_o = Phenoxyl - Gesamtkonzentration.

Bei konstantem ΔH^{∞} führt die Integration von (8) zu

$$\Delta H^{\infty} = - \frac{R \; 2.303 \log(K_c(T_2)/K_c(T_1)) + \alpha \, \Delta\nu \, (T_2 - T_1)}{1/T_2 - 1/T_1} \qquad (9)$$

Mit $T_1 = 288^{\circ}K$

$T_2 = 298^{\circ}K$

$K_c(T_1) = K_c^{15} = 0.980 \cdot 10^{-3}$ Mol/l

$K_c(T_2) = K_c^{25} = 1.853 \cdot 10^{-3}$ Mol/l

$\alpha = 1.2 \cdot 10^{-3}$ Grad^{-1}

$R = 1.986$ cal/Grad

ergibt sich nach (9):

$\Delta H^{\infty} = + 11.0$ kcal .

Dieser Wert liegt in der Größenordnung, in der auch bei anderen stabilen, freien Radikalen die Dissoziationsenthalpieen der Dimeren liegen.

2. Absorptionsspektrum des monomeren Phenoxyls

Es wurde das Absorptionsspektrum einer ca. $1.8 \cdot 10^{-4}$-molaren Lösung von Methylesterphenoxyl in Tetrachlorkohlenstoff bei $15.0^{\circ}C$ gemessen. Es wurde angenommen, daß das Spektrum nur von monomerem Phenoxyl herrührt. Diese Annahme ist vor allem dadurch gerechtfertigt, daß die Quotienten der Extinktionsmoduln in Tab. 1,

$$Q_1 = A_{23.7}/A_{14.4} \quad \text{und} \quad Q_2 = A_{24.9}/A_{14.4} \; ,$$

von der Konzentration fast unabhängig sind. Bei einer Änderung der Konzentration c_o um den Faktor 100 wächst Q_1 um weniger als 5 % und Q_2 um weniger als 20 %. Das geringe Anwachsen von Q rührt von Verunreinigungen her.

Abb. 9 enthält das für $\varepsilon_{14.4} = 730$ l/Mol cm umgerechnete Spektrum. Extinktionskoeffizienten, Wellenlängen und Wellenzahlen der Maxima sind in Tabelle 3 enthalten.

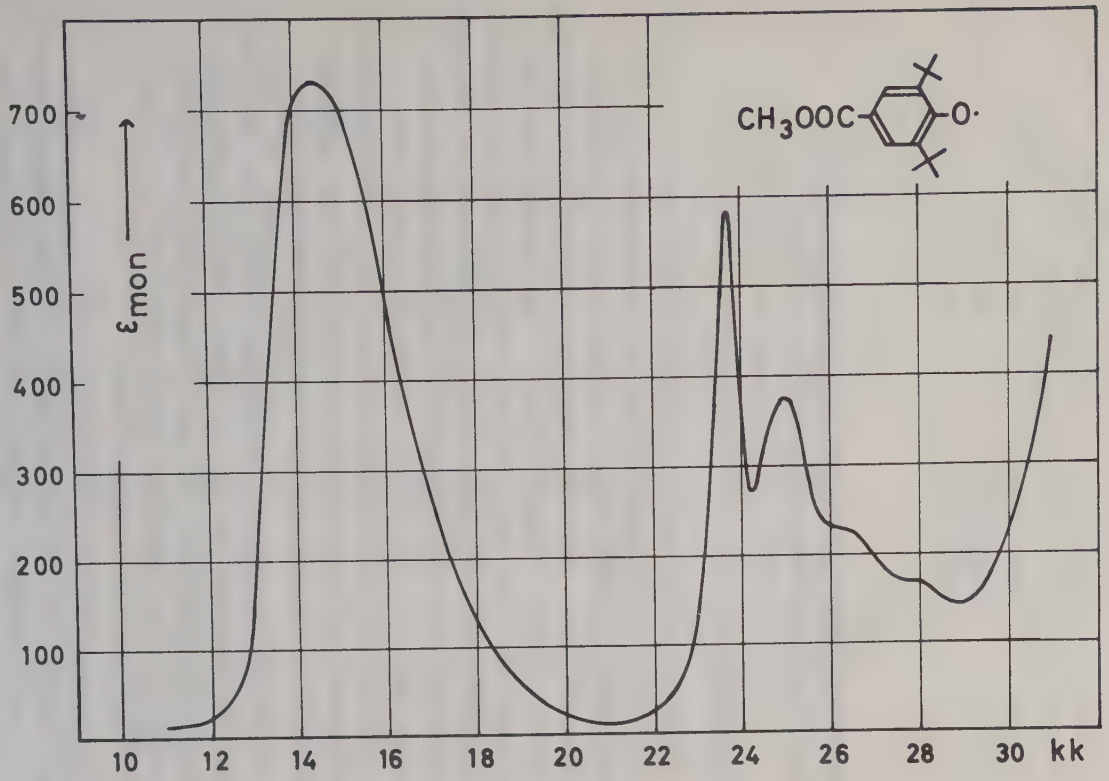


ABB. 9 Absorptionsspektrum von Methylesterphenoxyl in CCl_4 bei 15°C.

Tabelle 3 : Die drei langwelligen Absorptionsmaxima des monomeren Methylesterphenoxyls in Tetrachlorkohlenstoff

λ_{max} [nm]	$\tilde{\nu}_{max}$ [cm^{-1}]	ε_{max} [$Mol^{-1}lcm^{-1}$]
695.5 ± 5.o	14400 ± 100	730 ± 10
422.5 ± o.5	23670 ± 30	583 ± 10
400.8 ± o.8	24950 ± 50	373 ± 10

C. Monomeren-Dimeren-Gleichgewicht von Methylester- und Äthylester-Phenoxyl in Äthanol bei 15.o°C

1. Meßtechnik

Äthanolische Lösungen der Esterphenoxyle sind sehr instabil. Festes Esterphenoxyl löst sich nicht momentan in Äthanol, unter den Versuchsbedingungen meist im Laufe von 5-1o Minuten, d.h., wenn das Phenoxyl vollständig gelöst ist, sind bereits einige Prozent zersetzt (zur Kinetik des Zerfalls siehe Kap. IV). Will man daher einer bekannten Phenoxylgesamtkonzentration c_o eine Extinktion zuordnen, so muß man die Extinktion auf den Zeitpunkt der Substanzzugabe extrapolieren - Abb. 1o. Am bequemsten ist die lineare Extrapolation. Sie ist gerechtfertigt, weil sich erst bei Zeitintervallen größer als 1 Stunde Abweichungen von einer linearen Abhängigkeit der Extinktion von der Zeit bemerkbar machen.

Bei Konzentrationen c_o größer als $2 \cdot 10^{-4}$ Mol/l ist die Extrapolation wenigstens auf 1 % genau. Der Zeitpunkt der Substanzzugabe liegt auf 1/2 bis 1 Minute fest, weil sich der größte Teil der Substanz schnell löst und nur einige größere Teilchen sich langsam lösen.

Die Herstellung einer Konzentrationsreihe durch mehrmaliges Zugeben von festem Phenoxyl ist nicht ohne weiteres möglich, weil von der 2. Zugabe an c_o nicht mehr genau bekannt ist. Wählt man jedoch das Verhältnis aufeinanderfolgender Konzentrationen $(c_o)_i$, $(c_o)_{i+1}$ genügend groß, etwa

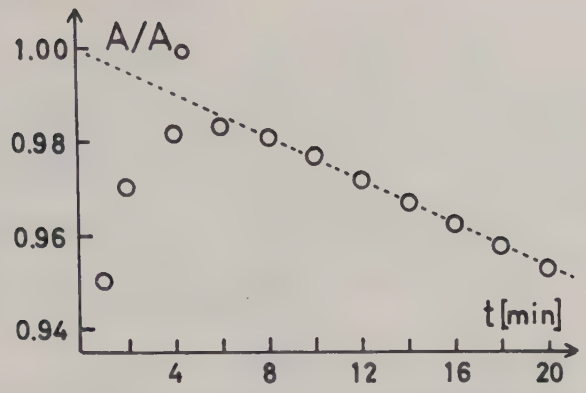


ABB. 10 Extrapolation der Extinktion A auf den Zeitpunkt der Substanzzugabe.

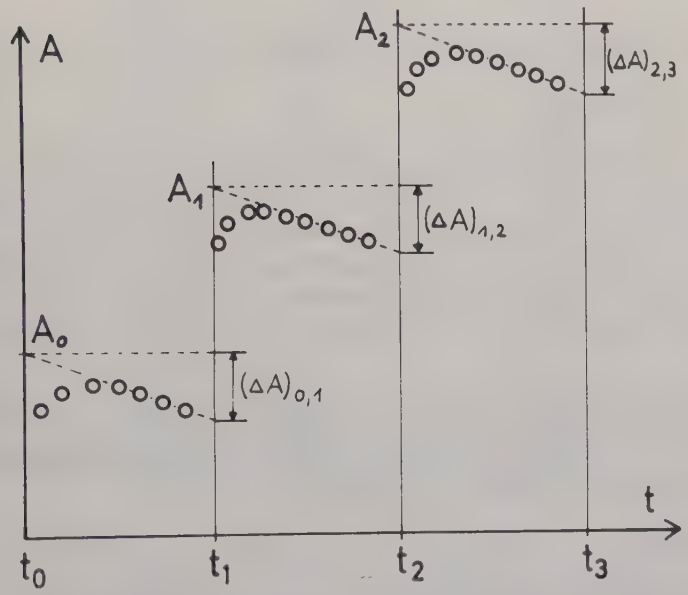


ABB. 11 Zeitlicher Verlauf der Extinktion A bei mehreren Substanzzugaben.

$(c_o)_{i+1}/(c_o)_i > 3$, so kann man in 1. Näherung den Zerfall der Lösung vernachlässigen und rohe Werte für K und ε berechnen. Mit Hilfe dieser Näherungswerte läßt sich die Abnahme von c_o zwischen den Substanzzugaben in den Zeitpunkten t_i und t_{i+1}, $(\Delta c_o)_{i,i+1}$, aus der Abnahme der Extinktion, $(\Delta A)_{i,i+1}$, auf 1o bis 2o % genau berechnen. Abb. 11 zeigt schematisch das Auswertungsverfahren.

$(c_o')_{i+1}$ sei die Phenoxylgesamtkonzentration im Zeitpunkt t_{i+1} unmittelbar vor der Zugabe neuer Substanz. Dann gilt

$$(c_o')_{i+1} = (c_o)_i + \frac{d\,c_o}{d\,A}\,(\Delta A)_{i,i+1} \qquad (1o)$$

Hierbei ist nach (4):

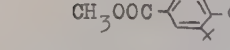
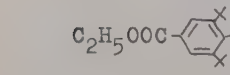
$$\frac{d\,c_o}{d\,A} = \frac{1}{\varepsilon} + \frac{4}{K \cdot \varepsilon^2} \cdot A \qquad (11)$$

Es genügt das Verfahren einmal anzuwenden.

2. Meßergebnisse

Das Maximum der langwelligen Bande liegt für beide Esterphenoxyle bei 144oo cm^{-1}. Die Tabellen 4 und 5 enthalten die nach (1o) korrigierten Meßergebnisse. In Abb. 12 ist $A^2_{14.4}/c_o$ gegen $A_{14.4}/c_o$ für beide Esterphenoxyle aufgetragen, die Geraden wurden nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate berechnet. Tabelle 6 enthält die berechneten Größen.

Tabelle 6 : Molare Extinktionskoeffizienten bei 144oo cm^{-1}, $\varepsilon_{14.4}$ und Dissoziationskonstanten K von Methylesterphenoxyl und Äthylesterphenoxyl in Äthanol bei 15.o°C.

Phenoxyl	$\varepsilon_{14.4}$	K
	712 ± 2o	$1.07_0 \cdot 1o^{-4}$
	795 ± 4o	$o.49_6 \cdot 1o^{-4}$

Zu den Tabellen 4 und 5

Abhängigkeit des Extinktionsmoduls A bei 14400 cm^{-1} von der Esterphenoxyl-Gesamtkonzentration c_o in Äthanol bei 15.0°C. Die Extinktionsmoduln sind nach Abb. 11 extrapoliert, die Phenoxylgesamtkonzentrationen sind nach (10) korrigiert. Eingeklammerte Werte wurden bei der Berechnung der Geraden nicht benutzt. Dimensionen: A in cm^{-1}, c_o in Mol/l.

Tabelle 4 : Methylesterphenoxyl

$10^4 \cdot c_o$	$A_{14.4}$	$A_{14.4}/c_o$	$A^2_{14.4}/c_o$
1.475	0.0474	321.4	15.23
9.30	0.1409	151.5	21.35
42.69	0.322	75.4	24.29
0.326	0.0162	496.9	8.05
2.497	0.0642	257.1	16.51
15.23	0.1843	121.0	22.30
1.773	0,0532	300.1	15.96
9.74	0.1453	149.2	21.68
35.01	0.289	82.5	23.86
0.336	0.0168	500.	8.41
1.499	0.0481	321.	15.43
4.62	0.0942	204.0	19.22
11.65	0.1592	136.7	21.75
0.677	0.0275	406.	11.17
2.788	0.0695	249.3	17.33
8.67	0.1350	155.7	21.02
42.35	0.324	76.5	24.79

Tabelle 5 : Äthylesterphenoxyl

$10^4 . c_o$	$A_{14.4}$	$A_{14.4}/c_o$	$A^2_{14.4}/c_o$
o.383	o.o161	(424.)	(6.83)
1.687	o.o422	252.9	1o.68
4.152	o.o712	173.4	12.34
8.581	o.1o66	125.6	13.39
18.21	o.1586	88.1	13.96
36.4o	o.228	63.3	14.44
o.566	o.o211	(3.77.)	(7.96)
2.111	o.o479	229.4	1o.99
5.52	o.o834	152.9	12.75
14.93	o.1418	96.o	13.62
34.6o	o.221	64.6	14.28

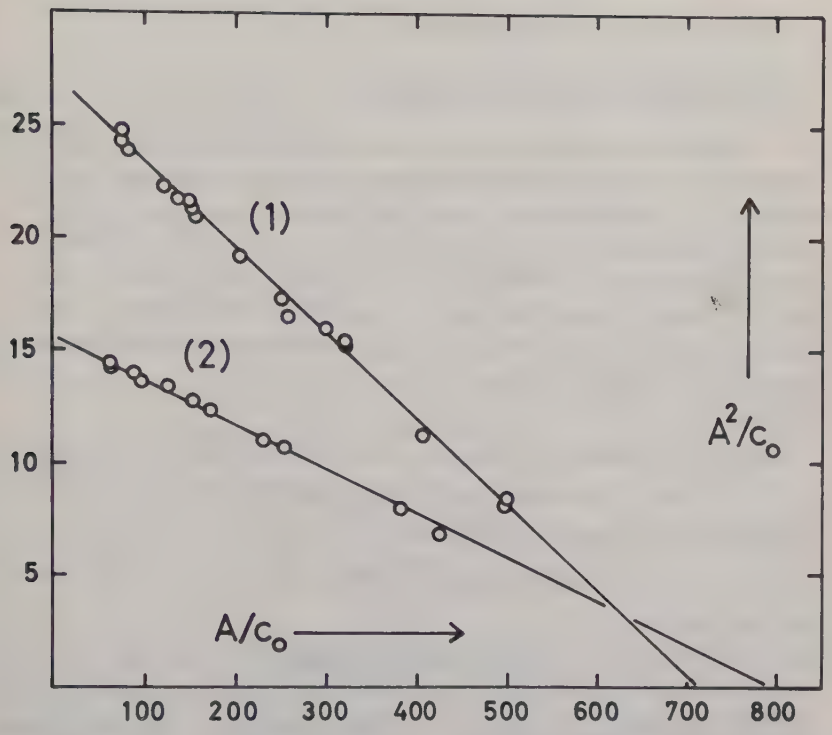


ABB. 12 Methylesterphenoxyl (1) und Äthylesterphenoxyl (2) in Äthanol bei 15 °C. A = Extinktionsmodul bei 14400 cm^{-1}. c_o = Phenoxyl-Gesamtkonzentration.

Kap. IV REDOXPOTENTIALE UND ZERFALLSKONSTANTEN DER ESTERPHENOXYLE IN ÄTHANOL BEI 15°C

A. Elektrochemische Grundlagen

1. Definition des Redoxpotentials

Redoxpotentiale bezieht man im allgemeinen auf das Potential der Wasserstoffelektrode unter Standardbedingungen. Bei Redoxsystemen vom Typ Hydrochinon/Chinon oder Phenol/Phenoxyl, bei denen reduzierte und oxidierte Form die gleiche Ladung haben und sich um ein oder mehrere Wasserstoffatome unterscheiden, ist es sehr vorteilhaft, als Bezugselektrode eine Wasserstoffelektrode in der gleichen Elektrolytlösung zu wählen [15]:
Der Kette

$$\text{Pt, } H_2 \,|\, \text{Elektrolyt} \,\vdots\, \text{Elektrolyt, } \text{ØOH}, \text{ØO}\cdot \,|\, \text{El.} \,|\, \text{Pt} \qquad (12)$$

(El. = geeignetes Elektrodenmaterial)

entspricht die Bruttoreaktion

$$2\ \text{ØOH} \rightleftharpoons 2\ \text{ØO}\cdot + H_2 \qquad (13)$$

und die EMK

$${}_1E = {}_1E_o + \frac{RT}{F} \ln \frac{[\text{ØO}\cdot]\ P(H_2)^{1/2}}{[\text{ØOH}]} \qquad (14)$$

${}_1E_o$ ist das "Redoxpotential", $[\text{ØOH}]$ und $[\text{ØO}\cdot]$ sind zunächst die Aktivitäten des Phenols und des Phenoxyls.

Der besondere Vorteil der Kette (12) besteht darin, daß die EMK von der Acidität unabhängig ist. Bei nichtwässrigen Lösungsmitteln ist das sehr angenehm, weil für sie eine quantitative Definition der Acidität viel schwieriger ist als für wässrige Lösungen.

Phenol und Phenoxyl sind ungeladene Teilchen. Ihre Lösungen verhalten sich deshalb bis zu relativ hohen Konzentrationen "ideal", und die Aktivitäten in (14) können durch die entsprechenden Konzentrationen ersetzt werden. Damit (14) gültig bleibt, genügt, daß das Verhältnis der Aktivitätskoeffizienten gleich eins ist [15]. Das Redoxpotential

$_1E_o$ ist unabhängig vom Konzentrationsmaß, weil in (14) nur das molare Verhältnis zweier Konzentrationen eingeht.

2. Praktische Messung der EMK der Kette (12)

Es ist unpraktisch, die EMK der Kette (12) direkt zu messen. Sie wurde daher als Differenz der EMK der beiden folgenden Ketten bestimmt:

$$Pt \mid Hg \mid [Hg_2Ac_2] \text{ , } X,Y \mid X,Y,\text{ØOH},\text{ØO}\cdot \mid \text{El.} \mid Pt \qquad (15)$$

$$Pt \mid Hg \mid [Hg_2Ac_2] \text{ , } X,Y \mid X,Y \mid H_2,Pt \qquad (16)$$

X = Natriumacetat + Essigsäure
Y = Äthanol

Die Bruttoreaktionen sind:

$$2\ \text{ØOH} + Hg_2Ac_2 \rightleftharpoons 2\ Hg + 2\ \text{ØO}\cdot + 2\ HAc \qquad (17)$$

$$H_2 + Hg_2Ac_2 \rightleftharpoons 2\ Hg + 2\ HAc \qquad (18)$$

Die EMK sind:

$$_2E = {}_2E_o + \frac{RT}{F} \ln \frac{[\text{ØO}\cdot] \cdot [HAc]}{[\text{ØOH}]} \qquad (19)$$

$$_3E = {}_3E_o + \frac{RT}{F} \ln \frac{[HAc]}{P(H_2)^{1/2}} \qquad (20)$$

$_2E_o$ und $_3E_o$ sind noch Funktionen der Aktivitätskoeffizienten der Essigsäure und des Natriumacetats. Das ist aber ohne Bedeutung in dieser Arbeit, weil es nur auf die Differenz $_2E - {}_3E = {}_1E$ ankommt.

Die EMK $_3E_o$ ließ sich bei Verwendung der gleichen Elektrolytlösung auf $\pm$ 0.1 mV, also innerhalb der Meßgenauigkeit, reproduzieren. Dies war der Hauptgrund für die Verwendung von NaAc/HAc als Puffer und der Quecksilber(I)-acetat-Elektrode als Bezugselektrode. Außerdem sind Lösungen der Esterphenoxyle in Eisessig beständiger als äthanolische Lösungen. Der Acetatpuffer kann deshalb als innert gelten: er beeinflußt die Beständigkeit einer äthanolischen Esterphenoxyllösung höchstens durch eine Änderung der Acidität, aber nicht durch eine leichtere Oxydierbarkeit des Eisessigs im Vergleich zum Äthanol.

In (14) müssen die wirklichen Konzentrationen des Phenols und des monomeren Phenoxyls eingesetzt werden. (14) gilt auch für alkalische Lösungen, nur daß dann die Phenolkonzentration nicht mehr gleich der Einwaagekonzentration ist.

Die Verwendung von zwei Ketten anstatt einer bringt keinen zusätzlichen experimentellen Aufwand mit sich: es wird zuerst Wasserstoff durch die reine Elektrolytlösung geleitet und mit einer platinierten Platinelektrode $_3E$ gemessen; dann wird Stickstoff durchgeleitet, die Platinelektrode durch die Meßelektrode ersetzt, festes Phenol und Phenoxyl zugegeben und $_2E$ gemessen.

3. Verwendete Symbole

E = direkt gemessene Phenol/Phenoxyl-Potentiale

E_o = Redoxpotential, bezogen auf die Hg(I)acetatelektrode

E^h = Potential der Wasserstoffelektrode

E_o^h = Potential der Wasserstoffelektrode, umgerechnet auf $P(H_2) = 1$ atm

$E_{redox} = E_o - E_o^h$ = eigentliches Redoxpotential

Alle Potentiale, die keine direkten Meßgrößen sind und auch nicht die Bedeutung von E_o, E_o^h oder E_{redox} haben, werden mit dem Buchstaben U bezeichnet.

B. Nachweis, daß Phenol/Phenoxyl-Systeme zu reversiblen Elektrodenvorgängen führen

Bevor Gl. (14) zur Berechnung des Redoxpotentials benutzt werden kann, muß feststehen, daß die gemessenen Potentiale nur von reversiblen Elektrodenvorgängen herrühren. Das wichtigste Kriterium dafür ist, daß sich die Konzentrations-abhängigkeit des Potentials durch die Nernstsche Gleichung, d.h., eben durch (14) bzw. (19) wiedergeben läßt.

Versuche mit Platin als Elektrodenmaterial verliefen negativ: die Abhängigkeit des Potentials von der Phenolkonzentration war wesentlich geringer als nach (19) zu erwarten war; nur zu einem Teil ließ sich das dadurch erklären, daß das Phenol auch als Verunreinigung des festen Phenoxyls und als Zersetzungsprodukt des gelösten Phenoxyls auftritt. Die Abweichungen waren umso größer, je höher die Acidität. Eine einfache Erklärung ist, daß neben der reversiblen elektrochemischen Oxydation des Phenols die irreversible des Alkohols bei hohen Potentialen eine Rolle spielt und sich wie zusätzlich vorhandenes Phenol auswirkt.

Es wurde daher ein katalytisch weniger aktives Elektrodenmaterial gesucht. Sinterborcarbid [9] erwies sich als sehr geeignet. Alle weiteren Ausführungen beziehen sich auf Sinterborcarbid-Elektroden.

1. Gültigkeit der Nernstschen Gleichung bei großen Phenolkonzentrationen und kleinen Phenoxylkonzentrationen

Bei dem Zerfall einer Esterphenoxyllösung nimmt gleichzeitig die Konzentration des Phenols zu. Solange nicht bekannt ist, wieviel Mol Phenol aus einem Mol Phenoxyl entstehen, kann man die Gültigkeit der Nernstschen Gleichung nur bei relativ hohen Phenolkonzentrationen nachweisen; die Bildung von Phenol beim Zerfall von Phenoxyl fällt dann prozentual kaum ins Gewicht.

Versuch: Bei 15.o°C wurde zu einer Lösung von ca. 3o mg Methylesterphenoxyl in 11o ml gepuffertem Äthanol (o.o25-n-NaAc, o.oo5-n-HAc) 8 mal Methylesterphenol hinzugegeben, insgesamt 5oo mg - das entspricht ca. o.o2 Mol/l. In Abständen von etwa 5 Minuten wurden die Extinktion im langwelligen Maximum, $A^{5o}_{14.4}$, und die Potentiale einer Borcarbid- und einer Platin-Elektrode, E_{BC} und E_{Pt}, gemessen. Während der Versuchsdauer von etwa 2 Stunden sank $A^{5o}_{14.4}$ von o.73o auf o.545. Die Meßwerte sind in Tabelle 7 enthalten.

Tabelle 7 : Vergleich einer Borcarbidelektrode mit einer Platinelektrode. a = ØOH [mg] , b = $A^{5o}_{14.4}$

ØOH [mg] a	$A^{5o}_{14.4}$ b	- log(b/a)	E_{BC}[mV]	E_{Pt}[mV]
4.18	o.721	o.663	278.7	244.7
11.68	o.7o8	1.217	258.7	239.4
21.4	o.695	1.487	245.1	232.3
4o.3	o.69o	1.766	23o.9	223.2
75.3	o.676	2.o47	215.7	21o.9
137.o	o.667	2.312	2o1.3	198.5
26o.5	o.651	2.6o2	184.8	183.1
5oo.	o.625	2.9o3	168.2	167.2

$A^{5o}_{14.4}$ ist proportional der Konzentration des monomeren Phenoxyls. Trägt man das Potential gegen log($A^{5o}_{14.4}$/mg ØOH) auf - Abb. 13 -, so ist zu erwarten, daß man bei reversiblen Elektrodenvorgängen eine Kurve erhält, die mit zunehmender Phenolkonzentration assymptotisch in eine Gerade mit der theoretischen Steigung 57.1 mV einmündet (---) = (assymptotisch, weil die wahre Phenolkonzentration größer als die Einwaage-Konzentration ist). Das ist bei der Borcarbidelektrode der Fall. Abb. 13 zeigt deutlich die Überlegenheit der Borcarbidelektrode gegenüber der Platinelektrode. (Bei reversiblen Redoxpotentialen muß das Potential unabhängig vom Elektrodenmaterial sein. Abb. 13 zeigt das sehr schön: Mit zunehmender Reversibilität der Platinelektrode wird die Differenz E_{BC}-E_{Pt} immer kleiner).

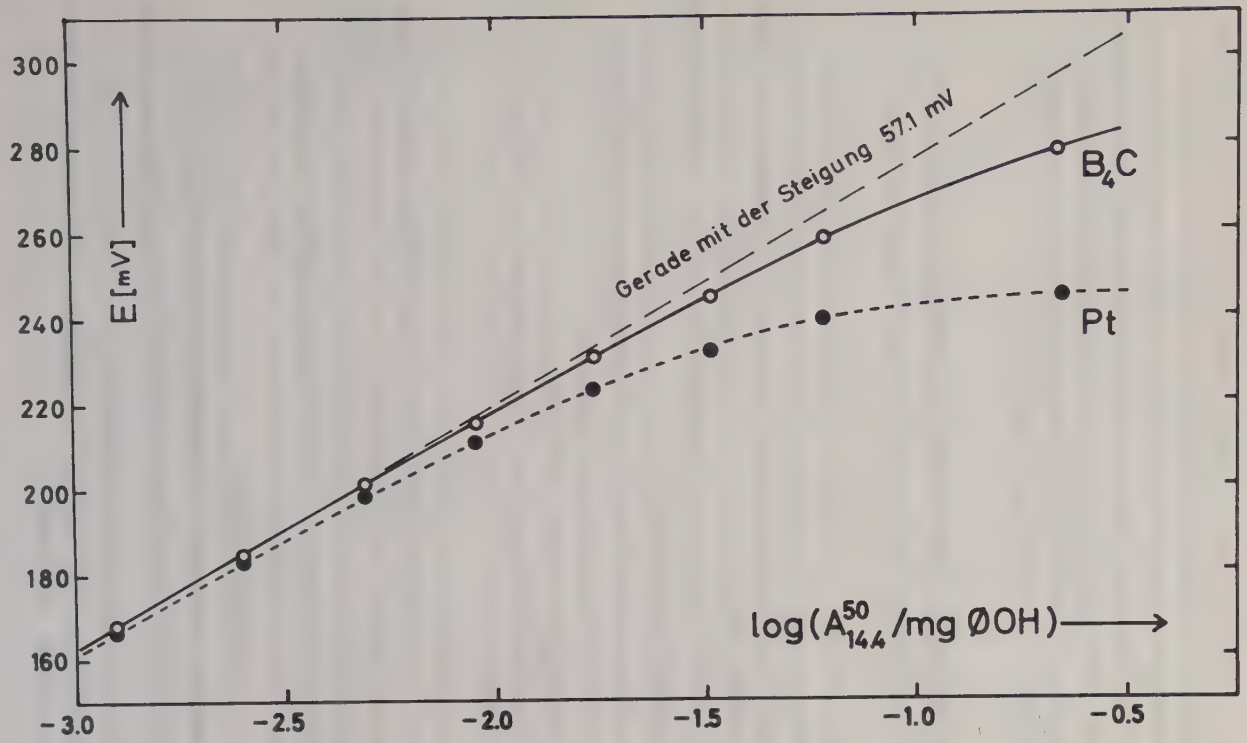


ABB. 13 Vergleich einer Borcarbidelektrode mit einer Platinelektrode. Nachweis der Gültigkeit der NERNSTschen Gleichung bei hohen Phenolkonzentrationen.

Die Abweichungen des Potentials der Borcarbidelektrode von der theoretischen Geraden ließen sich noch korrigieren - im Gegensatz zu den Abweichungen des Potentials der Platinelektrode. Ein geeignetes Verfahren wird später begründet und bei der genauen Bestimmung der Redoxpotentiale angewendet. Hier soll die Feststellung genügen, daß die Nernstsche Gleichung bei Verwendung einer Borcarbid-Elektrode gilt, falls $[\text{ØOH}] \gg c_o = [\text{ØO}\cdot] + 2\,[(\text{ØO}\cdot)_2]$.

2. Gültigkeit der Nernstschen Gleichung bei kleinen Phenolkonzentrationen und großen Phenoxylkonzentrationen

Eine direkte Prüfung der Gültigkeit der Nernstschen Gleichung ist in diesem Falle nicht möglich, weil die Phenolkonzentration weder angenähert gleich der Einwaagekonzentration gesetzt werden kann, noch sich unabhängig messen läßt wie die Konzentration des monomeren Phenoxyls. Nimmt man aber an,

1) daß die beim Zerfall einer Esterphenoxyllösung neben Phenol entstehenden Stoffe, z.B. Acetaldehyd, ohne Einfluß auf das Elektrodenpotential sind, und

2) daß die Nernstsche Gleichung gilt,

so läßt sich nachweisen, daß diese Annahmen zu keinem Widerspruch führen.

Das Prinzip eines geeigneten Experimentes wird an Hand von Abb. 14 erläutert: Der Zerfall einer Esterphenoxyllösung wird durch Messung des Potentials E und der Extinktion $A^{5o}_{14.4}$ verfolgt. Während des Zerfalls wird die Phenolkonzentration c 2 mal durch Zugabe von festem Phenol erhöht. Man erhält die Potential-Zeit-Kurve E = ———— in Abb. 14. Die Abnahme des Potentials beruht

a) auf der Abnahme der Phenoxyl-Konzentration,

b) auf der gleichzeitigen Zunahme der Phenol-Konzentration.

A_o sei die Extinktion im Zeitpunkt t = 0. Der Anteil der Potentialänderung, der nur auf der Abnahme der Phenoxylkonzentration beruht, ist dann

$$\frac{RT}{F} \ln \frac{A}{A_o} \quad , \qquad (21)$$

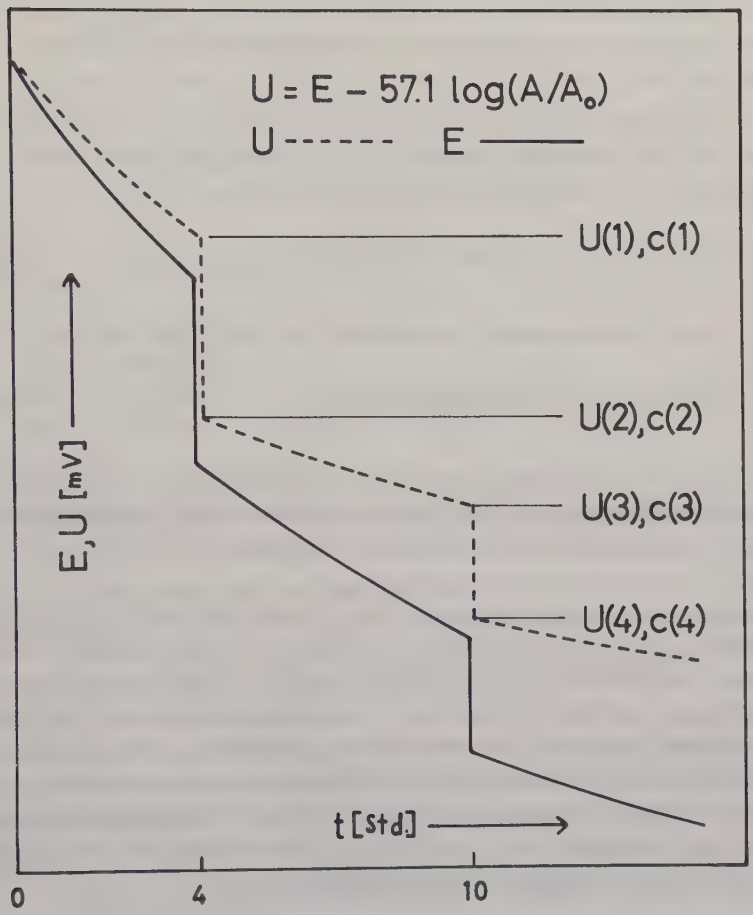


ABB. 14 Schema des Versuches zum Nachweis der Gültigkeit der NERNSTschen Gleichung bei $c_o > [\phi OH]$. c(i) = Phenolkonzentration, A = Extinktion.

d.h.,

$$U = E - \frac{RT}{F} \ln \frac{A}{A_o} \qquad (22)$$

ist nur noch eine Funktion der Phenolkonzentration (in Abb. 14 ist U = - - - -).

Aus den Potentialdifferenzen U(2)-U(1) und U(4)-U(3) und aus den Phenolzugaben c(2)-c(1) und c(4)-c(3) lassen sich alle 4 Phenolkonzentrationen berechnen:

$$U(2) - U(1) = - \frac{RT}{F} \ln \frac{c(1) + \Delta c(1,2)}{c(1)} \qquad (23)$$

Sind die Annahmen berechtigt, so muß auch gelten:

$$U(3) - U(2) = - \frac{RT}{F} \ln \frac{c(3)}{c(2)} \quad . \qquad (24)$$

In der Gültigkeit von (24) besteht der Nachweis der Widerspruchsfreiheit, jedoch nicht unbedingt der Nachweis der Gültigkeit der Nernstschen Gleichung - vgl. S.60.

Versuch: Die Zersetzung von 23.3$_3$ mg 97 %-igen Methylesterphenoxyl in 11o ml gepuffertem Äthanol (o.o25-n-NaAc, o.oo5-n-HAc) wurde bei 15.o°C durch Potential- und Extinktionsmessungen verfolgt. Nach ca. 4 Stunden wurden 4.oo mg Phenol zugegeben, nach ca. 1o Stunden 46.3 mg Phenol. Der Potentialsprung, der jeweils der Erhöhung der Phenolkonzentration entsprach, wurde in beiden Fällen durch Extrapolation auf den Zeitpunkt der Phenolzugabe ermittelt. Die Meßergebnisse sind in Tabelle 8 zusammengefaßt.

Tabelle 8 :

t [Std.]	$A^{5o}_{14.4}$	i	c(i)[mg]	E(i)[mV]	U(i)[mV]
0	o.633	0			
4	o.458	1	c(1)	256.9	265.o
"	"	2	c(2) = c(1)+4.oo	248.7	256.8
1o	o.225	3	c(3)	22o.2	245.8
"	"	4	c(4) = c(3)+46.3	192.5	218.1

Man findet mit Hilfe von (23):

c(1) = 1o.2 mg
c(2) = 14.2 mg
c(3) = 22.4 mg
c(4) = 68.7 mg

Also ist

$$- \frac{RT}{F} \ln \frac{c(3)}{c(2)} = - 57.1 \log \frac{22.4}{14.2} \text{ mV} = \underline{\underline{- 11.3 \text{ mV}}}.$$

Die Übereinstimmung dieses Wertes mit U(3) - U(2) nach (24) ist sehr gut:

$$U(3) - U(2) = (245.8 - 256.8) \text{ mV} = \underline{\underline{- 11.o \text{ mV}}}$$

Das positive Ergebnis des Versuches läßt die Beantwortung der Frage zu, wieviel Mol Phenol beim Zerfall von einem Mol Phenoxyl entstehen. Das eingesetzte Phenoxyl war 97 %-tig, das heißt:

$$23.3_3 \text{ mg} = 22.6_3 \text{ mg } \text{ØO}\cdot + \text{ o.7 mg ØOH}$$

Innerhalb von 1o Stunden sind
(c(3) - o.7 - 4.o) mg = 17.7 mg Phenol entstanden. Aus der gleichzeitigen Abnahme der Extinktion (siehe Tab. 8, Spalte 2) läßt sich mit Hilfe von (4) die Änderung der Phenoxylgesamtkonzentration c_o berechnen. Es gilt (4)

$$c_o = (1/\varepsilon + 2A/\varepsilon^2 K) \cdot A \qquad (25)$$

(für Methylesterphenoxyl in Äthanol, 15.0°C, ist ε = 712 $Mol^{-1}lcm^{-1}$, K = $1.07 \cdot 10^{-4}$ Mol/l - siehe Tab. 6).

Es ergibt sich:

t [Std.]	$A_{14.4}$ [cm^{-1}]	c_o [Mol/l]	Ø0. [mg]
0	0.1266	$7.84 \cdot 10^{-4}$	22.63
10	0.0450	$1.38 \cdot 10^{-4}$	4.19

Innerhalb von 10 Stunden sind 18.4 mg Phenoxyl zerfallen.

Ergebnis: Das Methylesterphenoxyl geht beim Zerfall praktisch quantitativ in das Phenol über.

3. Unabhängigkeit des Redoxpotentials von der Acidität

Nach (14) ist die EMK $_1E$ von der Acidität der Elektrolytlösung unabhängig. Experimentell ließe sich das am besten durch eine große Änderung der Acidität beweisen, z.B. dadurch, daß man den Acetatpuffer durch n/100 Salzsäure und die Quecksilber(I)-acetat-Elektrode durch eine Kalomel-Elektrode ersetzt. Leider läßt sich in so saurer Lösung auch mit der Borcarbidelektrode kein reversibles Potential mehr messen; bei einem Versuch mit Äthylesterphenol/-phenoxyl war das Potential der Borcarbidelektrode noch bei einer Phenolkonzentration von 10^{-2} Mol/l praktisch unabhängig von der Phenolkonzentration.

Die Acidität wurde deshalb nur im Bereich des Acetatpuffers variiert. Die Unabhängigkeit des Redoxpotentials von der Acidität läßt sich auf zwei, im Prinzip gleichen, Wegen beweisen:

a) Bei verschiedener Zusammensetzung des Puffers muß $_1E_o$ in (14) konstant sein. Das wurde durch später beschriebene Versuche bestätigt - siehe Tab. 11.

b) Erhöht man bei gleichbleibender Natriumacetat-Konzentration mehrmals die Essigsäure-Konzentration bei der Wasserstoffelektrode und in einem parallelen Versuch bei

der Phenol/Phenoxyl-Elektrode, so ist nach (2o) und (19) zu erwarten, daß die Abhängigkeit der Potentiale $_3E$ und $_2E$ von der Essigsäurekonzentration ungefähr der Nernstschen Gleichung entspricht, und daß die Abweichungen vom idealen Verhalten in beiden Fällen gleich sind. Das ergaben auch die beiden folgenden Versuche:

Versuche: Bei einer Natriumacetat-Konzentration von o.o25 Mol/l wurden als Funktion der Essigsäure-Konzentration bestimmt:

1) die EMK $_3E$ der Kette (16),

2) die EMK $_2E$ der Kette (15) für das System Methylesterphenol/-phenoxyl; die Meßwerte $_2E$ wurden auf $[\text{ØOH}] = 1$ Mol/l und $A_{14.4} = 1\ cm^{-1}$ umgerechnet ($_2U$ in Tab. 9, bzw. die vier letzten Werte von U in Tab. 1o).

$$_2U = {}_2E - \frac{RT}{F} \ln \frac{A_{14.4}}{[\text{ØOH}]}$$

Bei beiden Versuchen blieb die Zusammensetzung der Elektrolytlösung über der Hg(I)acetat-Bezugselektrode konstant. Die Meßergebnisse sind in Tabelle 9 enthalten.

Tabelle 9 : Abhängigkeit der Potentiale einer Wasserstoffelektrode - $_3E$ - und einer Methylesterphenol/-phenoxyl-Elektrode - $_2U$ - von der Essigsäurekonzentration.

[HAc] [Mol/l]	$_3E$ [mV]	[HAc] [Mol/l]	$_2U$ [mV]
$o.95_6 \cdot 1o^{-2}$	- 9o8.9	$o.49_2 \cdot 1o^{-2}$	114.2
1.66_7 · "	- 894.3	1.69_o · "	145.1
3.96 · "	- 872.4	3.94 · "	166.9
$14.o_7$ · "	- 836.5		
6.25 · "	- 859.8	8.37 · "	187.2

In Abb. 15 sind die Potentiale $_3E$ und $_2U$ gegen log[HAc] aufgetragen. Zum Vergleich sind auch zwei Geraden mit der theoretischen Steigung 57.1 mV eingezeichnet. Es ist zu sehen, daß die Gleichungen (19) und (2o) bei kleinen Essigsäure-Konzentrationen und konstanter Natriumacetatkonzentration noch recht gut gelten. Die Abweichungen vom idealen Verhalten

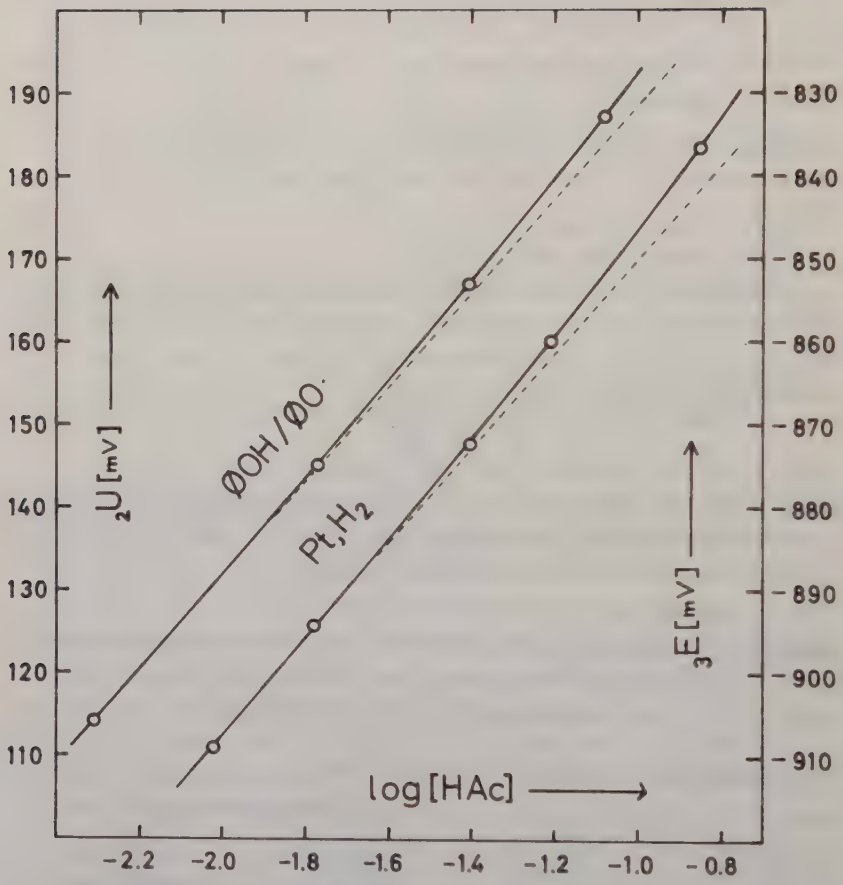


ABB. 15 Abhängigkeit des Potentials einer Wasserstoffelektrode -$_3$E- und einer Phenol/Phenoxyl-Elektrode -$_2$U- von der Essigsäurekonzentration bei jeweils gleicher Natriumacetatkonzentration.

sind in beiden Fällen gleich. Die Unabhängigkeit des Redoxpotentials von der Acidität ist damit bewiesen.

C. Redoxpotentiale der Esterphenoxyle

1. Beispiel einer Bestimmung des Redoxpotentials

An dem Beispiel einer Bestimmung des Redoxpotentials des Methylesterphenoxyls wird die Art der Auswertung der Messungen erläutert.

1.1 Potential der Wasserstoffelektrode E^h

Die EMK der Kette

$$Pt \mid Hg \mid [Hg_2Ac_2] \text{ , } NaAc \,\vdots\, NaAc \text{ , } HAc \mid H_2, Pt$$

($[NaAc]$ = o.o25 Mol/l, $[HAc]$ = o.oo49 Mol/l)

wurde gemessen: E^h = - 925.2 mV. Umrechnung des Potentials auf einen Wasserstoffpartialdruck von 76o Torr nach der Gleichung

$$E^h = E^h_o - \frac{RT}{2F} \ln \frac{76o \text{ Torr}}{P_{Luft} - P_{Äthanol}} \qquad (26)$$

($P_{Äthanol}$= 32.4 Torr bei 15.o°C [16]) ergab

$$\underline{\underline{E^h_o = - 926.3_3 \text{ mV}}} \quad .$$

1.2 Phenol- und Phenoxyl-Konzentration zu Beginn des Versuches

Im Zeitpunkt t = 0 Minuten wurden 21.35 mg 97.4-prozentiges Methylesterphenoxyl zugegeben, das entspricht

2o.8o mg reinem Phenoxyl und
o.55 mg Phenol.

Die Extinktion der Lösung wurde auf t = 0 extrapoliert:

$$A_{14.4} = o.1196 \text{ cm}^{-1},$$

das entspricht nach (4) bzw. (25) der Phenoxyl-Gesamtkonzentration

$$c_o = 6.96 \cdot 10^{-4} \text{ Mol/l}$$

oder bei einem Volumen von o.1126 l und einem Molekulargewicht von 263.4

2o.65 mg Phenoxyl .

Der letzte Wert stimmt gut mit der Einwaage überein. Die Differenz von o.15 mg wurde vernachlässigt.

1.3 Erhöhung der Phenylkonzentration durch Zugabe von festem Phenol

Es wurde nacheinander 7 mal festes Phenol zugegeben. Das Potential E einer Borcarbid-Elektrode wurde alle 2 Minuten gemessen, die Extinktion alle 5 Minuten. Wegen der Zersetzung des Phenoxyls änderte sich das Potential mit einer Geschwindigkeit von -o.4 bis -o.1 mV/Minute. Mit der Zugabe von weiterem Phenol wurde jeweils gewartet, bis das Potential mit konstanter Geschwindigkeit fiel. Die zu einem bestimmten Potential gehörende Extinktion wurde durch lineare Interpolation ermittelt.

Am Ende des Versuches wurde 3 mal die Essigsäurekonzentration erhöht.

1.4 Meßwerte

Die Meßwerte und einige abgeleitete Größen sind in Tabelle 1o enthalten. Die Bedeutung aller abgeleiteten Größen ist dort erklärt.

1.5 Berechnung des Redoxpotentials E_{redox}

Es gilt $$E_{redox} = E_o - E_o^h \quad . \tag{27}$$

Dabei ist

$$E_o = E - \frac{RT}{F} \ln \frac{[\text{ØO}\cdot]}{[\text{ØOH}]} \quad , \tag{28}$$

oder, da $[\text{ØO}\cdot] = A_{14.4} / \varepsilon_{14.4}$ ist,

$$E_o = E - \frac{RT}{F} \ln \frac{A_{14.4}}{[\text{ØOH}]} + \frac{RT}{F} \ln \varepsilon_{14.4} \qquad (29)$$

$$= U_o + \frac{RT}{F} \ln \varepsilon_{14.4} \; . \qquad (30)$$

U_o ist nach (29) konstant, wenn man für [ØOH] die richtige Phenolkonzentration einsetzt. Es wurde angenommen, daß das Phenoxyl bei der Zersetzung quantitativ in Phenol übergeht, d.h., die Phenolkonzentration [ØOH] setzt sich zusammen aus der Einwaagekonzentration [ØOH] , aus der Abnahme der Phenoxyl-Gesamtkonzentration Δc_o und aus der von der Verunreinigung des festen Phenoxyls herrührenden Phenolkonzentration bei t = 0.

Tabelle 1o :

t	$A_{14.4}$	c_o $\cdot 10^4$	Δc_o $\cdot 10^4$	$[\text{ØOH}]'$ $\cdot 10^4$	[ØOH] $\cdot 10^4$	[HAc] $\cdot 10^2$	E	U
o	o.1196	6.96			o.18	o.49		
22	o.1166	6.65	o.31		o.49	"	289.3	96.3
39	o.1143	6.43	o.53	1.71	2.42	"	263.2	11o.6
56	o.1119	6.19	o.77	4.29	5.24	"	245.8	112.8
78	o.1o9o	5.91	1.o5	9.16	1o.39	"	228.8	113.4
94	o.1o68	5.71	1.25	18.55	19.98	"	212.5	113.8
1o8	o.1o49	5.53	1.43	35.95	37.56	"	196.7	114.1
124	o.1o28	5.34	1.62	68.o	69.8	"	181.o	114.3
138	o.1oo8	5.17	1.79	134.3	136.3	"	163.8	114.2
152	o.o988	4.99	1.97	"	136.5	1.69	194.2	145.1
172	o.o959	4.74	2.22	"	136.7	3.94	215.2	166.9
2oo	o.o919	4.41	2.55	"	137.1	8.37	234.4	187.2

t = Zeit in Minuten

$A_{14.4}$ = Extinktionsmodul in cm^{-1} bei 144oo cm^{-1}

c_o = Phenolgesamtkonzentration in Mol/l, berechnet aus $A_{14.4}$ nach (25):

$$c_o = 1oo \cdot (o.14o4 + 3.69 \cdot A_{14.4}) \cdot A_{14.4} \; [\text{Mol/l}]$$

Δc_o = Abnahme der Phenoxylgesamtkonzentration in Mol/l

$[\text{ØOH}]'$ = Phenoleinwaage in Mol/l

$[\text{ØOH}]$ = $[\text{ØOH}]' + \Delta c_o + 0.18$ Mol/l

$[\text{HAc}]$ = Essigsäurekonzentration in Mol/l

E = Potential der Borcarbid-Elektrode in mV

U = auf $A_{14.4} = 1\ cm^{-1}$ und $[\text{ØOH}] = 1$ Mol/l umgerechnetes E:

$$U = E - \frac{RT}{F} \ln \frac{A_{14.4}}{[\text{ØOH}]} \quad .$$

U_o wurde nach (29) und (3o) für alle Werte von E berechnet - siehe letzte Spalte von Tab. 1o. Sieht man von den beiden ersten Werten ab, bei denen die Phenolkonzentration gleich der Korrektur oder in der Größenordnung der Korrektur ist, so ist U_o fast konstant. Die Abweichungen sind aber systematisch. U_o wurde deshalb zunächst durch U ersetzt.

Die Abweichungen lassen sich formal durch die Annahme erklären, daß die jeweilige wahre Phenolkonzentration nicht $[\text{ØOH}]$, sondern $[\text{ØOH}] + x$ (x = konstant) gewesen sei. U_o ist dann gegeben durch (31):

$$U_o = E - \frac{RT}{F} \ln \frac{A_{14.4}}{[\text{ØOH}] + x} = U + \frac{RT}{F} \ln\left(1 + \frac{x}{[\text{ØOH}]}\right) \qquad (31)$$

Für $[\text{ØOH}] \gg x$ ergibt die Reihenentwicklung von $\ln(1 + x/[\text{ØOH}])$:

$$U = U_o - \frac{RT}{F} \cdot x \cdot \frac{1}{[\text{ØOH}]} \qquad (32)$$

In Abb. 16 ist U (letzte Spalte in Tab. 1o) gegen $1/[\text{ØOH}]$ aufgetragen. Die einzelnen Punkte liegen auf $\pm$ o.1 mV genau auf einer Geraden. Man findet graphisch

$$U_o = (114.35 \pm 0.1o)\text{mV}$$

und $x = 0.34 \cdot 1o^{-4}$ Mol/l. x ist nur knapp doppelt so groß wie die Phenolkonzentration im Zeitpunkt t = o : $0.18 \cdot 1o^{-4}$ Mol/l.

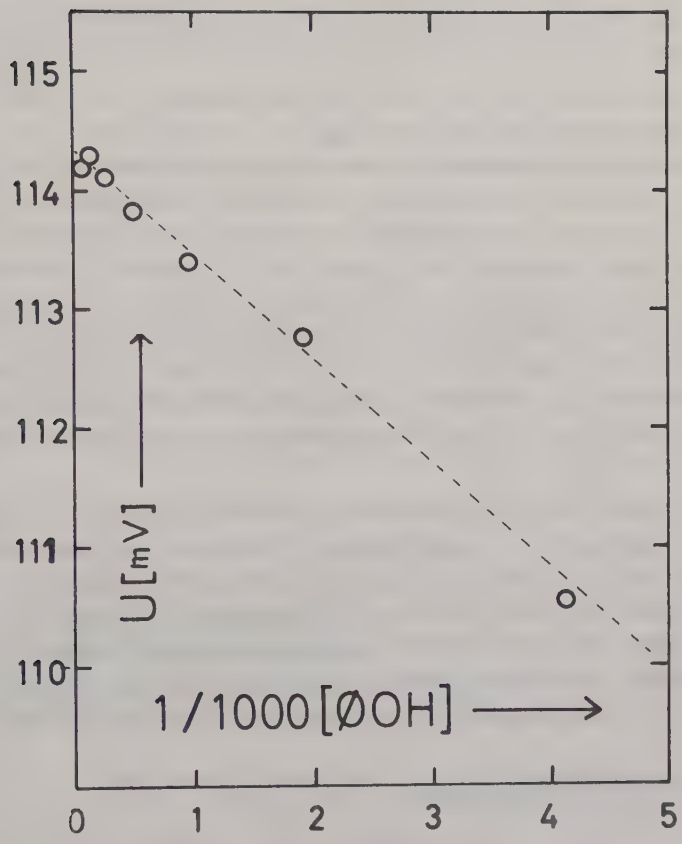


ABB. 16 U aus Tab.10 aufgetragen gegen 1/[ϕOH] aus Tab.10.

Nicht-formale Erklärung der Abweichungen

Am bequemsten wäre die Annahme, daß die Phenolkonzentration bei t = 0 eben wirklich nicht $o.18 \cdot 1o^{-4}$ Mol/l, sondern $o.52 \cdot 1o^{-4}$ Mol/l gewesen sei. Der analytisch bestimmte Wert des Phenoxylgehaltes des eingesetzten Methylesterphenoxyls läge dann aber 5 % zu hoch, und das ist sicher ausgeschlossen.

Wahrscheinlich ist, daß die Abweichungen zum größten Teil auf irreversible Elektrodenvorgänge zurückzuführen sind. Der Vergleich einer Platinelektrode mit einer "reversiblen" Borcarbidelektrode hat gezeigt, daß sich die Differenz $E_{BC} - E_{Pt}$ von 13 mV auf 3 mV verringert, wenn man $\log(A^{5o}_{14.4}/\text{ØOH})$ um weniger als 1 erniedrigt - siehe Tab. 7 und Abb. 13. Anders ausgedrückt heißt das: Der Übergang von einem irreversiblen Potential zu einem "fast" reversiblen Potential vollzieht sich in einem Potentialbereich von 5o bis 1oo mV. Die Abweichungen von U wären also dadurch zu erklären, daß die entsprechenden Werte von E noch in den Übergangsbereich der Borcarbidelektrode fallen.

Dieser Erklärungsversuch spricht nicht gegen das Ergebnis des unter B.2. beschriebenen Versuches, mit dem gezeigt worden war, daß sich die Nernstsche Gleichung auch bei $c_o >$ [ØOH] anwenden läßt ohne zu Widersprüchen zu führen. Er zeigt aber ~~auch~~, daß man aus der Anwendbarkeit der Nernstschen Gleichung in einem solchen Falle nicht ohne weiteres schließen kann, daß die Nernstsche Gleichung auch tatsächlich gilt.

Das Redoxpotential E_{redox} ist nach 27) und (3o):

$$E_{redox} = U_o + \frac{RT}{F} \ln \varepsilon_{14.4} - E^h_o \qquad (33)$$

$$= (114.3_5 + 57.1 \cdot \log 712 - (-926.3_6))\text{mV}$$

$$E_{redox} = 12o3.6 \text{ mV}$$

2. Ergebnisse der Versuche zur Bestimmung der Redoxpotentiale der Esterphenoxyle

Die Ergebnisse des eben besprochenen Versuches und der übrigen Versuche zur Bestimmung der Redoxpotentiale der beiden Esterphenol/-phenoxyl-Systeme sind in Tabelle 11 zusammengefaßt.

Tabelle 11 : Redoxpotentiale von Methylesterphenol/-phenoxyl und Äthylesterphenol/-phenoxyl in Äthanol bei 15.o°C.

(S)	$[NaAc] \cdot 10^{+2}$	$[HAc] \cdot 10^{+2}$	E_o^h	x $\cdot 10^{+4}$	U_o	$\varepsilon_{14.4}$	E_{redox}
(a)	2.5	o.49	- 926.3_6	o.34	114.3_5	712	12o3.6
"	"	2.o3	- 891.3	o.32	148.9	"	12o3.1
(b)	"	1.84	- 893.4_4	o.27	144.2_5	795	12o3.3
"	"	o.45	- 931.4		1o6.5	"	12o3.5

(S) = System
(a) = Methylesterphenol/-phenoxyl
(b) = Äthylesterphenol/-phenoxyl
Die übrigen Symbole sind definiert: E_o^h durch (26), x durch (31), U_o durch (3o) und (32), E_{redox} durch (33).

D. Zerfall der Esterphenoxyle in äthanolischer Lösung

Ein Zusammenhang zwischen der Stabilität und anderen Eigenschaften von gelösten Phenoxylen ist dann zu erwarten, wenn die Zerfallsreaktion in jedem Falle die gleiche ist. Äthanolische Lösungen eignen sich deshalb gut für einen Vergleich der Stabilität verschiedener Phenoxyle, weil hier der Zerfall vorwiegend auf die irreversible Oxydation des Lösungsmittels zurückzuführen ist.

1. Zerfall des Methylesterphenoxyls in Äthanol bei 2o.o°C

Der Ausgangspunkt dieser kinetischen Untersuchung war die Annahme, daß nur das monomere Esterphenoxyl in einer Reaktion 1. Ordnung zerfällt. Die Geschwindigkeit der Abnahme der Phenoxyl-Gesamtkonzentration c_o ist dann gegeben durch

$$\frac{d\,c_o}{d\,t} = - k_1[\text{ØO}\cdot] = - \frac{k_1}{\varepsilon_{14.4}} \cdot A_{14.4} \quad . \qquad (34)$$

Das monomere Phenoxyl sei immer im Gleichgewicht mit dem Dimeren. Bisher wurde das stillschweigend vorausgesetzt; wegen der Langsamkeit des Zerfalls ist aber auch hier eine nähere Begründung überflüssig. Im folgenden sei immer $A_{14.4} \equiv A$ und $\varepsilon_{14.4} \equiv \varepsilon$. Nach (4):

$$c_o = A/\varepsilon + 2\,A^2/\varepsilon^2 K \qquad (35)$$

und (34) ist

$$\frac{d\,c_o}{d\,t} = (1/\varepsilon + 4\,A/\varepsilon^2 K)\,\frac{d\,A}{d\,t} = - \frac{k_1}{\varepsilon} A \qquad (36)$$

bzw.

$$\int \left(\frac{1}{A} + \frac{4}{\varepsilon K} \right) dA = - k_1 \cdot t + C \qquad (37)$$

Die Integration von (37) führt zu

$$\ln A + \frac{4}{\varepsilon K} A = - k_1 t + C \qquad (38)$$

oder zu

$$\log A + \frac{4}{2.303\ \varepsilon K} A = - k_1' t + C' \qquad (39)$$

Um die Gültigkeit von (39) nachzuweisen, wurde folgender Versuch gemacht:

Versuch: Bei 20.0°C +) wurden zu 114 ml gepuffertem Äthanol (0.025-n-NaAc, 0.005-n-HAc) insgesamt 251 mg Methylesterphenoxyl zugegeben. Aus der Konzentrationsabhängigkeit der Extinktion ergab sich nach (5):

$$\varepsilon K/2 = 0.0667\ cm^{-1} \qquad (40)$$

($\varepsilon K/2$ ist unabhängig von der Reinheit des Phenoxyls; für ε wurde der Wert bei 15°C benutzt).

Der Zerfall der Lösung wurde durch Extinktions- und Potential-Messungen verfolgt. Der Extinktionsmodul der vollständig zersetzten Lösung war um $0.004\ cm^{-1}$ größer als der der Elektrolytlösung vor der Phenoxylzugabe. Da die absorbierenden Stoffe wohl zum größten Teil von vornherein als Verunreinigung des festen Phenoxyls vorhanden waren, wurden die Extinktionen auf die Extinktion der vollständig zersetzten lösung bezogen. Wenn die Lösung schon weitgehend zersetzt ist, ist das sicher einwandfrei, und zu Beginn der Zersetzung bringt das höchstens einen Fehler von 1 % mit sich.

Meßergebnisse: Die Meßergebnisse sind in Tabelle 12 zusammengefaßt.

Nach (39) muß $\log A + 4\ A/2.303\ \varepsilon K$ gegen t aufgetragen eine Gerade ergeben. Dabei hat $4/2.303\ \varepsilon K$ nach (40) den Wert 13.0 cm. In Abb. 17 ist ($\log A + 13.0\ A$) gegen t aufgetragen. Bei kleinen Konzentrationen liegen die Punkte auf einer Geraden, bei $c_0 > 10^{-3}$ Mol/l aber nicht mehr.

+) 20°C wurden als Versuchstemperatur gewählt, um die Dauer des Versuches zu kürzen und um ein Beschlagen der Küvettenfenster zu verhindern - der Versuch wurde im Juli gemacht.

Tabelle 12 : Zerfall von Methylesterphenoxyl in Äthanol bei 2o.o°C

t [Std.]	A [cm^{-1}]	log A + 3	log A + 3 + 13.o A	c_o $\cdot 1o^4$	log A + 3 + 13.o·A + o.3o5·t
1	o.529	2.7235	9.6oo	66.4	9.9o5
2	o.5o4	2.7o24	9.254	6o.6	9.864
3	o.479	2.68o3	8.9o7	55.o	9.822
4	o.454	2.6575	8.566	49.9	9.786
5	o.429	2.633o	8.216	44.9	9.741
6	o.4o5	2.6o75	7.872	4o.2	9.7o2
7	o.38o	2.5798	7.52o	35.7	9.655
8	o.356	2.5514	7.179	31.7	9.619
9	o.333	2.5224	6.851	28.o	9.596
1o	o.31o	2.4914	6.521	24.6	9.571
11	o.287	2.4579	6.189	21.4	9.544
12	o.264	2.4219	5.86o	18.45	9.52o
13	o.242	2.3838	5.53o	15.73	9.495
14	o.221	2.3444	5.217	13.39	9.487
15	o.2oo	2.3o21	4.9o9	11.28	9.484
16	o.1795	2.2541	4.588	9.31	
17	o.1585	2.2ooo	4.26o	7.52	
18	o.14o	2.1461	3.966	6.o9	
19	o.121	2.o828	3.656	4.78	
2o					
21	o.o86	1.9345	3.o52	2.77	
22	o.o692	1.84o1	2.74o	1.98	
23	o.o54o	1.7324	2.434	1.37	
24	o.o4o2	1.6o42	2.127	o.9o5	
25	o.o281	1.4487	1.814	o.561	
26	o.o181	1.2577	1.493	o.323	
27	o.o1o7	1.o294	1.168	o.174	
28	o.oo6o	o.7782	o.856	o.o92	
29	o.oo36	o.5563	o.6o3	o.o53	
3o	o.oo23	o.3617	o.392	o.o33	

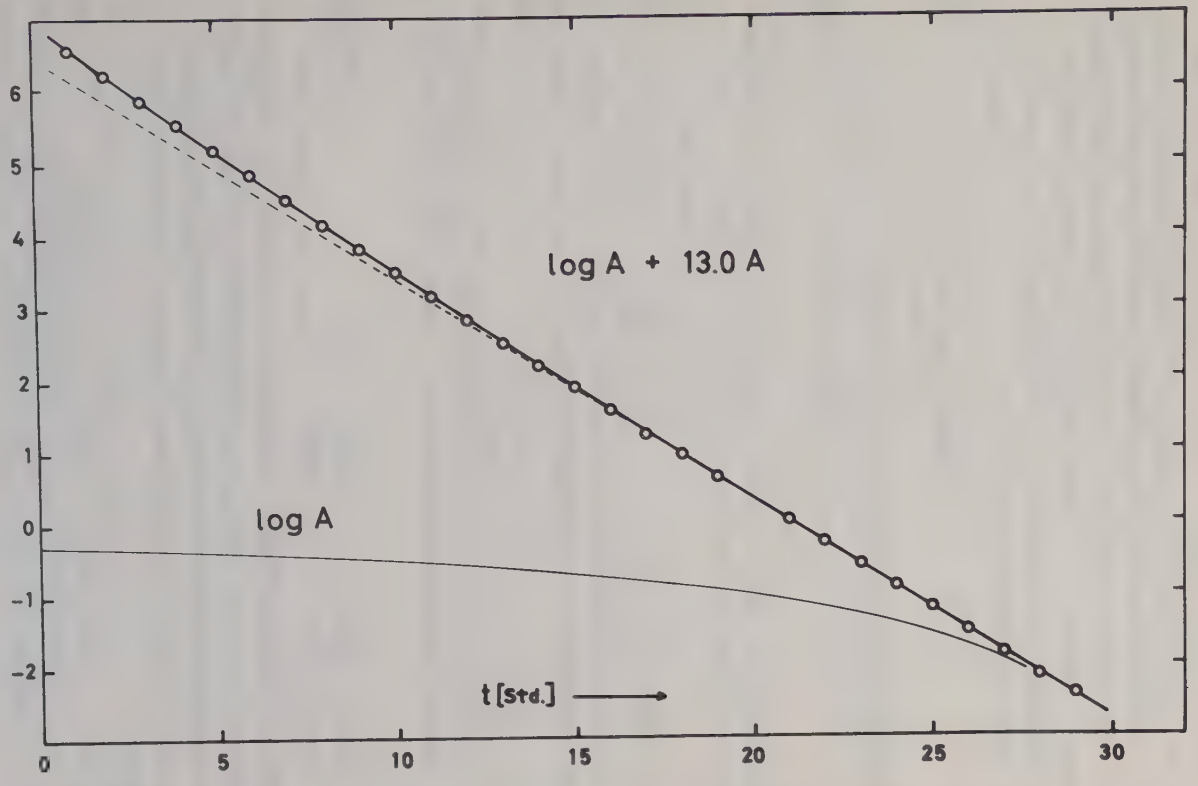


ABB. 17 Zerfall von Methylesterphenoxyl in Äthanol bei 20 °C.

Die Kurve in Abb. 17 läßt sich nicht durch eine Variation von K "begradigen" (sie würde dann einen Wendepunkt bekommen). Die Abweichungen vom geradlinigen Verlauf lassen sich aber quantitativ durch die Annahme erklären, daß das dimere Phenoxyl ebenfalls in einer Reaktion 1. Ordnung zerfällt, aber wesentlich langsamer als das Monomere. Der Ansatz (34) ist dann zu ersetzen durch

$$\frac{d\,c_o}{d\,t} = - k_1\,[\text{ØO}\cdot] - k_2[(\text{ØO}\cdot)_2] \quad . \tag{41}$$

Umformung und Integration von (41) führt zu

$$\ln A + \left(\frac{4k_1}{k_2} - 1\right)\cdot\ln\left(1 + \frac{k_2 A}{k_1\,\varepsilon\,K}\right) = - k_1 t + C \quad . \tag{42}$$

Entwickeln von $\ln(1 + k_2A/k_1\,\varepsilon\,K)$ in eine Reihe und Abbrechen nach dem quadratischen Glied gibt

$$\ln A + \frac{4A}{\varepsilon K} - \frac{k_2}{k_1\cdot K}\left[\frac{A}{\varepsilon} + \left(1 - \frac{k_2}{4k_1}\right)\frac{2A^2}{\varepsilon^2 K}\right] = - k_1 t + C \tag{43}$$

Vernachlässigt man noch $k_2/4k_1$ gegen 1,

$$1 - k_2/4k_1 \cong 1 \quad , \tag{44}$$

so ist der Ausdruck in der eckigen Klammer in (43) gleich der Phenoxyl-Gesamtkonzentration c_o (vgl. (36)) und man erhält:

$$\ln A + \frac{4A}{\varepsilon K} + k_1 t = \frac{k_2}{k_1\cdot K}\cdot c_o + C \quad . \tag{45}$$

Die linke Seite in (45), das heißt die Differenz von wirklicher und linear extrapolierter Ordinate in Abb. 17, ist eine lineare Funktion der Phenoxyl-Gesamtkonzentration c_o. Aus dem linearen Teil der Kurve in Abb. 17 wurde k_1 bestimmt:

$$k_1/2.303 = 0.305 \text{ Std.}^{-1} \quad \text{oder} \quad \underline{\underline{k_1 = 0.702 \text{ Std.}^{-1}}} \tag{46}$$

In Abb. 18 ist (log A + 13.o A + o.3o5 t), das 1/2.3o3 - fache der linken Seite von (45), gegen c_o aufgetragen. Die erwartete lineare Beziehung liegt wirklich vor. Aus der Steigung m der Geraden

$$m = 82 \text{ Mol/l} \qquad (47)$$

ergibt sich k_2:

$$k_2 = 2.3o3 \cdot m \cdot K \cdot k_1 = o.o25 \text{ Std.}^{-1}$$

Zunächst seien nachträglich die Vereinfachungen bei der Anwendung von (42) gerechtfertigt:

Der größte Wert von A ist o.529 cm^{-1}, d.h.

$$x_{max} = k_2 A_{max}/k_1 \,\&\, K = o.142$$

und die Reihenentwicklung

$$\ln(1 + x) = x - x^2/2 + x^3/3 - \ldots \quad (-1 < x \leq 1)$$

ist erlaubt. Bei x = o.142 bringt die Vernachlässigung des kubischen Gliedes nur einen Fehler von ca. 1 % für ln(1 + x) mit sich.

Die Vernachlässigung (44) ist ebenfalls unerheblich, da $k_2/4k_1$ = o.oo9 ist.

Ergebnis:

Der Zerfall des Methylesterphenoxyls in äthanolischer Lösung ist eine Reaktion 1. Ordnung - in Bezug auf die monmere und auf die dimere Form.

Der prozentuale Anteil P_{dim} des dimeren Phenoxyls am Zerfall des Phenoxyls ist gegeben durch

$$P_{dim} = 1oo \cdot k_2 c_{dim}/(k_1 c_{mon} + k_2 c_{dim}) \,\% \,. \qquad (48)$$

In Abb. 18a ist P_{dim} als Funktion von c_o dargestellt. Man sieht, daß bei $c_o = 1o^{-3}$ Mol/l P_{dim} etwa 5 % ausmacht.

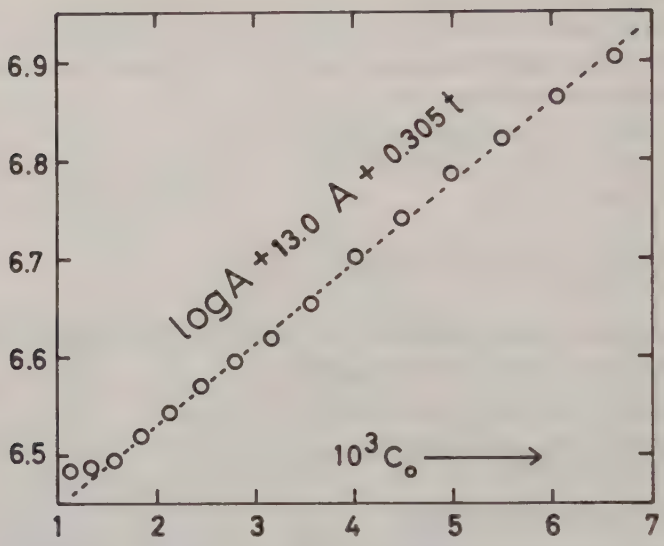


ABB. 18 Zerfall des dimeren Methylesterphenoxyls in Äthanol bei 20°C.

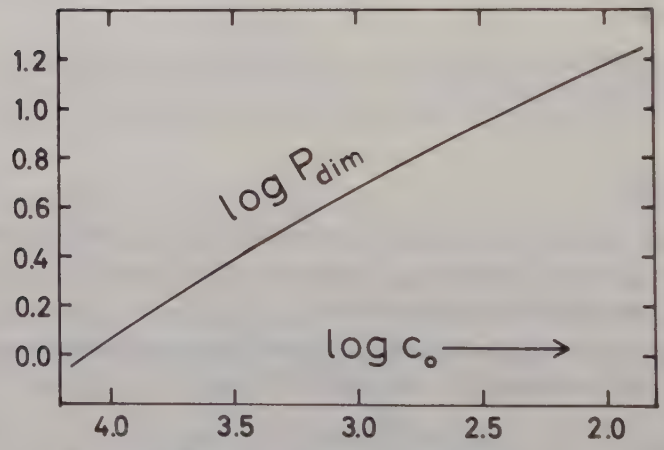


ABB. 18a Prozentualer Anteil P_{dim} des dimeren Phenoxyls am Zerfall in Abhängigkeit von $c_o = c_{mon} + 2c_{dim}$.

2. Zerfall der Esterphenoxyle in Äthanol bei 15.o°C

Die Phenoxyl-Gesamtkonzentrationen lagen hier unter $1o^{-3}$ Mol/l. Die Beteiligung des dimeren Phenoxyls am Zerfall war deshalb zu vernachlässigen.

Innerhalb des Aciditätsbereiches des Acetatpuffers ([NaAc] = o.o25 Mol/l, o.oo5 < [HAc]/(Mol/l) < o.o8) ergab sich keine Abhängigkeit der Zerfallsgeschwindigkeit von der Acidität.

In Abb. 19 sind die Ergebnisse zweier Versuche nach (39) dargestellt. Die Zerfallskonstanten und die bei ihrer Berechnung verwendeten Größen sind in Tab. 13 enthalten.

Tabelle 13 : Zerfallskonstanten k der monomeren Esterphenoxyle in Äthanol bei 15.o°C

Phenoxyl	$\varepsilon_{14.4} \cdot K_c^{15}$ [cm^{-1}]	k [$Std.^{-1}$]
Methylester-	o.o762	o.52 ± o.o2
Äthylester -	o.o394	o.54 ± o.o2

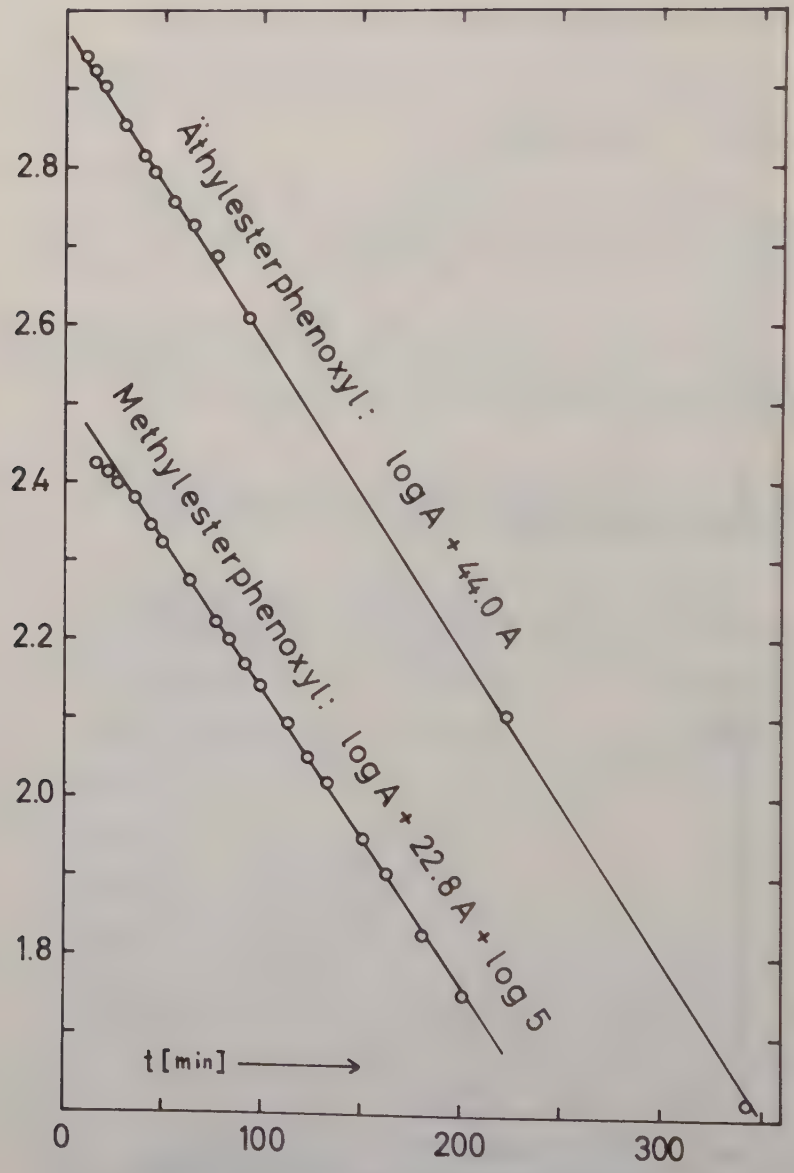


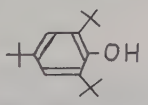
ABB. 19 Zerfall der Esterphenoxyle in Äthanol bei 15 °C. A= Extinktionsmodul bei 14400 cm^{-1}.

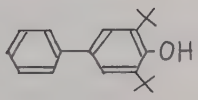
Kap. V COULOMETRISCHE ERZEUGUNG VON PHENOXYLEN

Redoxpotentiale von 2,4,6-tri-tert.butyl-phenol/phenoxyl(I) und 2,6-di-tert.butyl-4-phenyl-phenol/phenoxyl(II)

Die in Kap. IV beschriebene Methode der Bestimmung der Redoxpotentiale von Phenol/Phenoxyl-Systemen setzt voraus, daß das Phenoxyl in reiner fester Form zu erhalten ist. Die Reinigung der Phenoxyle ist aber im allgemeinen schwierig. Außerdem sind manche Phenoxyle, z.B. das "blaue Aroxyl" = 2,4,6-tri-tert.butyl-phenoxyl, auch im festen Zustand monomer und deshalb luftempfindlich, sodaß ihre Handhabung mit einem größeren experimentellen Aufwand verbunden ist.

Es lag daher nahe, die präparative Darstellung weiterer Phenoxyle zu umgehen und zu versuchen, die Phenoxyle durch Oxydation der Phenole in der Küvette zu erzeugen anstatt sie in Substanz zuzugeben. Als Verfahren bot sich die elektrolytische Oxydation der Phenole an Borcarbidelektroden an: Die Untersuchung der Esterphenoxyle hatte gezeigt, daß sich mit Borcarbidelektroden reversible Potentiale von Phenol/Phenoxyl-Systemen messen lassen. Unter den gleichen Bedingungen mußte es daher auch möglich sein, an Borcarbidelektroden geeignete Phenole zu Phenoxylen zu oxydieren. Es wurden die beiden Phenole [+)]

(I) 

(II) 

untersucht. Das Phenoxyl (I) dimerisiert nicht; bei dem Phenoxyl (II) ließ sich bis zu Konzentrationen von $2 \cdot 10^{-4}$ Mol/l keine Dimerisierung nachweisen. Die Argumentation in diesem Kapitel bezieht sich deshalb nur auf nicht dimerisierende Phenoxyle.

+) Herrn Dr. A. Rieker danke ich für die Überlassung der beiden Phenole.

A. Meßanordnung und Versuchsbedingungen

In Abb. 2o ist die Meßanordnung skizziert. Die Versuchsbedingungen ergaben sich z.T. daraus, daß die Elektrolytkonzentration durch die Elektrolyse praktisch nicht geändert werden sollte, d.h.

$$[NaAc] > 1oo\ [ØO\cdot]$$
$$[HAc\ ] > 1oo\ [ØO\cdot]$$

Versuchsbedingungen:

Temperatur: 15.o°C

Lösungsmittel: Äthanol

Elektrolyt: o.1-n-NaAc, o.o1- bis o.1-n-HAc

Phenolkonzentration: $2\cdot1o^{-3}$ bis $1.5\cdot1o^{-2}$ Mol/l

Volumen: ca. 1oo ml

Elektrolytwiderstand: ca. 5o kOhm

Oberfläche der Borcarbidelektroden: 2 oder 4 cm^2

Rührgeschwindigkeit: ca. 5oo U/min

Zur Orientierung sei noch darauf hingewiesen, daß einem Strom i[A] die Phenoxylbildungsgeschwindigkeit

$$\frac{dn}{dt} = \frac{i}{F} \cong 1o^{-5}\ i\ [Mol/sec] \qquad (49)$$

entspricht, d.h., bei einem Strom von 1 mA = $1o^{-3}$ A bilden sich

$1o^{-8}$ Mol/sec oder $3.6\cdot1o^{-5}$ Mol/Std. ,

und bei einem Volumen von 1oo ml

$3.6\cdot1o^{-4}$ Mol/l·Std.

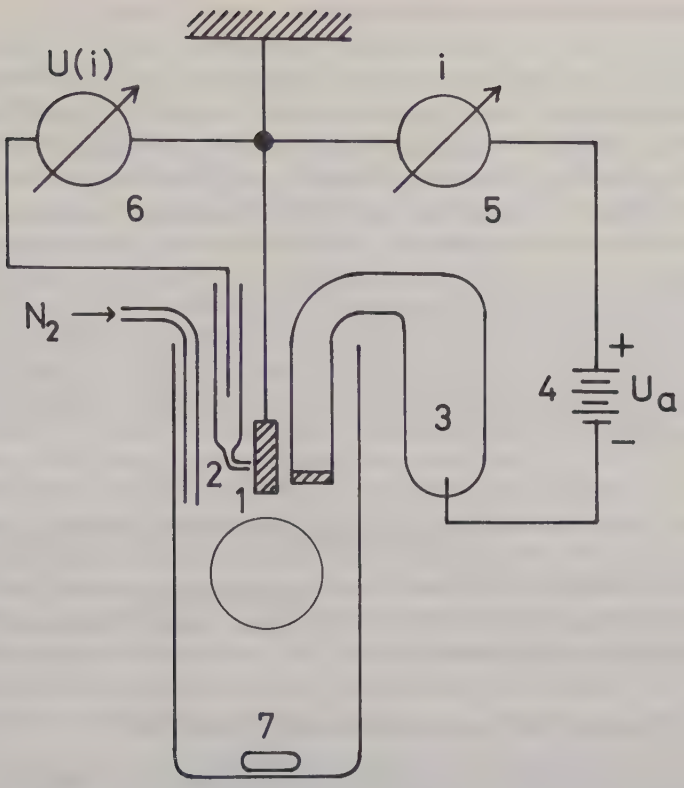


ABB. 20 Meßanordnung

1 Sinterborcarbidelektrode (ca. 2 cm^2)
2 unbelastete Hg(I)acetat-Elektrode
3 belastete Hg(I)acetat-Gegenelektrode
4 Gleichspannungsquelle, bis zu 10 Volt Bleiakkus, bei mehr als 10 Volt Anodenbatterie.
5 Elektronisches Amperemeter (Hewlett-Packard)
6 Knick-pH-Meter
7 Teflon-Rührstäbchen

B. Wahl der maximalen Stromdichte

Es ist wünschenswert, eine bestimmte Menge Phenoxyl in möglichst kurzer Zeit zu erzeugen, weil dann der gleichzeitige Zerfall des Phenoxyls prozentual am kleinsten ist. Bei der elektrolytischen Oxydation von Phenolen muß man wegen des hohen Oxydationspotentials damit rechnen, daß schon bei kleinen Stromdichten die elektrolytische Oxydation des Lösungsmittels und des Elektrolyten und die Weiteroxydation des Phenoxyls als Nebenreaktionen auftreten, d.h., daß die gebildete Menge Phenoxyl der umgesetzten Ladung nicht äquivalent ist. Damit stellt sich die Frage, unter welchen Bedingungen der Umsatz an der Borcarbidelektrode praktisch quantitativ ist.

Die umgesetzte Ladung wurde auf $\pm$ 1 % genau gemessen. Es war daher zweckmäßig, die Elektrolysebedingungen so zu wählen, daß 99 oder mehr Prozent des Stromes auf die Oxydation von Phenol entfielen. Nach drei Methoden wurde versucht, die Ausbeute bei der elektrolytischen Oxydation des Phenols(I) zu bestimmen:

1. Durch analytische Bestimmung des Phenoxyls

Am einfachsten schien zunächst die direkte analytische Bestimmung des Phenoxyls zu sein: das Phenoxyl wird mit Natriumjodid umgesetzt, und das Jod wird anschließend analytisch bestimmt. Hierbei treten aber zwei Schwierigkeiten auf:

a) Das Phenoxyl(I) reagiert in acetatgepufferter äthanolischer Lösung nur sehr langsam mit Jodid. Noch bei einer Essigsäurekonzentration von ca. 1 Mol/l dauert es über eine Stunde bis der Umsatz vollständig ist. Vielleicht liegt das an der Bildung von Phenoxyl-Jod-Komplexen, die gegen Reduktion stabiler sind als das freie Phenoxyl.

b) Die Jodkonzentration liegt in der Größenordnung von 10^{-4} Mol/l. Es ist praktisch unmöglich das Jod nach Verdünnen der äthanolischen Lösung mit Wasser auf 1 % genau mit Thiosulfat zu titrieren. Es wurde daher die Jodkonzentration dadurch ermittelt, daß eine bestimmte zusätzliche Menge Jod elektrolytisch erzeugt wurde, und aus der Änderung der Extinktion im nahen UV auf die ursprüngliche Menge Jod geschlossen wurde.

Die Umsetzung des Phenoxyls mit Natriumjodid erwies sich im Ganzen gesehen als zu ungenau ($\pm$ 5 %). Es ist denkbar, daß die Umsetzung des Phenoxyls mit einem Hydrochinonderivat und die anschließende spektroskopische Chinonbestimmung zu einem brauchbaren Verfahren führt. Versuche in dieser Richtung wurden nicht unternommen.

2. Mit Hilfe von Strom-Spannungs-Kurven

Über die Ausbeute an Phenoxyl bei der elektrolytischen Oxydation von Phenol lassen sich Aussagen machen mit Hilfe von Stromspannungskurven bei verschiedenen Phenolkonzentrationen, vorausgesetzt, daß die Weiteroxydation des Phenoxyls keine Rolle spielt.

U sei das Potential der belasteten Borcarbidelektrode, gemessen gegen eine unbelastete Hg(I)acetatelektrode. Der Ohmsche Potentialabfall in der Lösung sei weitgehend durch eine Luggin-Kapillare ausgeschaltet - siehe Abb. 2o.

Mißt man U als Funktion der Stromstärke i

1) bei der reinen Elektrolytlösung $U = U(i_o)$,

2) bei verschiedenen Phenolkonzentrationen j, $U = U(i_j)$, so erhält man Kurven wie in Abb. 21.

Wenn die Geschwindigkeit der Oxydation des Lösungsmittels, i_o, nur von U abhängt, aber nicht von der Phenolkonzentration, so ist der Bruchteil des Stromes, der bei der Spannung U auf die Oxydation des Lösungsmittels entfällt, gegeben durch $i_o(U)/i_j(U)$.

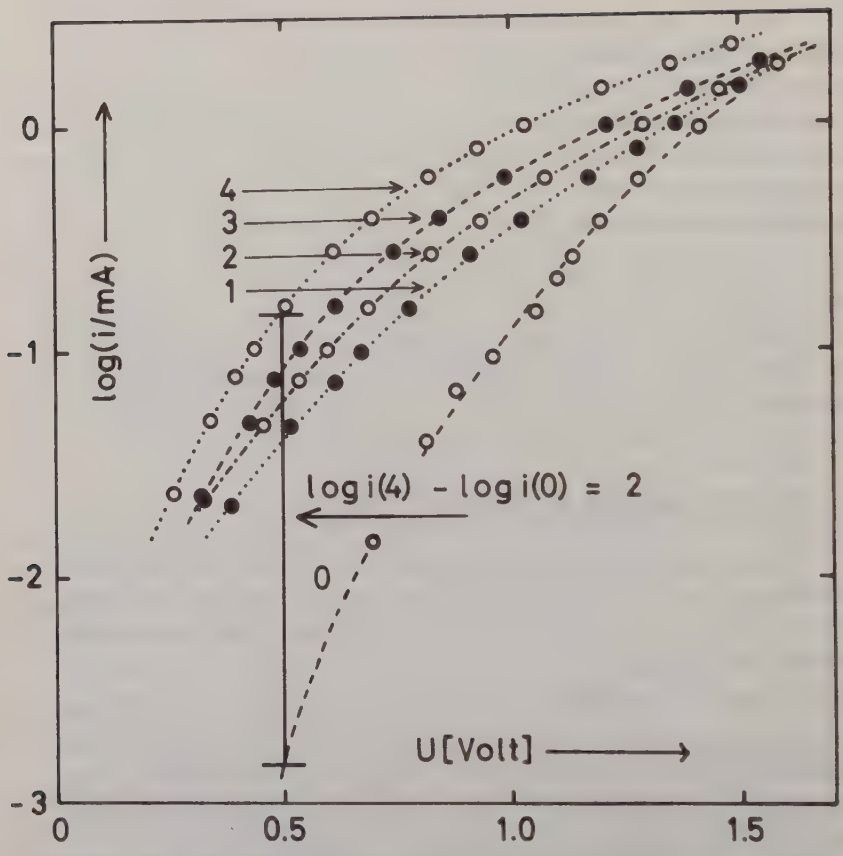


ABB. 21 STOMSPANNUNGSKURVEN. Äthanol, 15°C, NaAc, HAc : je 0.1 Mol/l. Konzentration von 2,4,6-tri-tert.butyl-phenol : 0 (0), $1.2 \cdot 10^{-3}$ (1), $2.5 \cdot 10^{-3}$ (2), $5.0 \cdot 10^{-3}$ (3) und $1.5 \cdot 10^{2}$ (4) in Mol/l.

Soll bei der Phenolkonzentration j und der Stromstärke i_j die Ausbeute 99 % betragen, dann muß

$$i_o(U)/i_j(U) = o.o1$$

sein, oder

$$\log i_j(U) - \log i_o(U) = 2 \quad ,$$

d.h., die beiden zu U gehörenden Punkte auf den Kurven o und j müssen einen Abstand von 2 haben - siehe Abb. 21.

Wegen der schlechten Reproduzierbarkeit der Kurven bzw., weil die Borcarbidelektroden sich bei der Elektrolyse verändern, ist das Verfahren nicht sehr genau. Die geringe Genauigkeit stört aber nicht, da das Verfahren - im Gegensatz zum analytischen Verfahren - nur etwas aussagt über den geringen Teil des Stromes, der auf die Oxydation des Lösungsmittels entfällt.

3. Ermittlung der Ausbeute als Funktion der Stromdichte durch Extinktionsmessungen

Das Phenoxyl(I), das "blaue Aroxyl", hat eine langwellige Absorptionsbande bei 159oo cm^{-1} mit $\varepsilon_{max} \cong$ 4oo l/Mol cm. Es ist schon im festen Zustand monomer, sodaß die Extinktion A unbedenklich proportional zu der Phenoxylkonzentration angenommen werden kann. Solange der Strom zu mehr als 99 % auf die Oxydation von Phenol entfällt, muß die Änderung der Extinktion pro Zeiteinheit der Stromstärke proportional sein - sofern man den Zerfall des Phenoxyls während der Elektrolyse vernachlässigt.

Der gleichzeitige Zerfall des Phenoxyls läßt sich berücksichtigen. Es sei

c die Konzentration des Phenoxyls in Mol/l,
i die Stromstärke in Ampere,
k die Zerfallskonstante des Phenoxyls in sec^{-1},
V das Volumen der Lösung in l,
t die Zeit in sec .

Dann gilt:

$$\frac{dc}{dt} = \frac{i}{F \cdot V} - kc \qquad (5o)$$

$$\frac{dc}{dt} = -(c - \frac{i}{FkV}) \cdot k \qquad (51)$$

Es sei $i/FkV = b$ = konstant, dann folgt

$$\int_1^2 \frac{dc}{c - b} = - k \int_1^2 dt \qquad (52)$$

und

$$\ln \frac{c_2 - b}{c_1 - b} = - k(t_2 - t_1) \quad . \qquad (53)$$

Es sei $t_1 = o$, $t_2 = t$. Auflösen von (53) nach c_2 gibt:

$$c_2 = b + (c_1 - b) \cdot e^{-kt} \quad . \qquad (54)$$

Bei den Phenoxylen (I) und (II) ist k kleiner als $1o^{-2}$ Std.$^{-1}$. Bei Elektrolysedauern bis zu 1o Stunden ist deshalb

$$e^{-kt} \cong 1 - kt + (kt)^2/2 \quad , \qquad (55)$$

also

$$c_2 - c_1 = k(b - c_1)(1 - kt/2)t \qquad (56)$$

$$c_2 - c_1 = (\frac{i}{F \cdot V} - kc_1)(1 - kt/2) \cdot t \qquad (57)$$

Drückt man i in mA, t in Stunden, k in Std.$^{-1}$ und V in l aus, so erhält man aus (57):

$$c_2 - c_1 = (\frac{3.73 \cdot 1o^{-5} \; i \; mA}{V \; l} - kc_1)(1 - kt/2) \cdot t \left[Std.\right] \qquad (58)$$

Die Anwendung von(57) wird an einem Versuch erläutert.

Versuch: Bei einer Phenolkonzentration von o.o1 Mol/l und einer Essigsäure- und Natriumacetat-Konzentration von je o.1 Mol/l wurde das Phenol (I) bei verschiedenen Stromstärken oxydiert - siehe Tabelle 14. Die Oberfläche der Elektrode, O, betrug etwa 2 cm^2.

Tabelle 14 :

$t_2 - t_1$ [Std.]	i [mA]	i/O [mA/cm^2]	$\Delta A_{15.5}$ [cm^{-1}]	$\Delta A_{15.9}/i\Delta t$
2.5	o.o5o	o.o25	o.o181	o.145
1.25	o.1oo	o.o5o	o.o18o	o.144
1.25	o.19o	o.o95	o.o34o	o.143

Ergebnis: Die Änderung der Extinktion ist der umgesetzten Ladung proportional bis zu einer Stromdichte von o.1 mA/cm^2.

Dieses Ergebnis ist zunächst erstaunlich, da das Phenoxyl sich ja während der Elektrolyse zersetzt. Trotzdem ist es leicht zu erklären. Berücksichtigt man nämlich in (57), daß $(1 - kt/2) \cong 1/(1 + kt/2)$ ist, so folgt aus (57)

$$c_2 - c_1 + (c_1 + c_2)kt/2 = it/FV \qquad (59)$$

Bei der 1. Elektrolyse ist die Elektrolysedauer $2\Delta t$ doppelt so groß wie bei den folgenden, Δt. Da $c_1 = 0$ ist, folgt für die Zunahme Δc der Phenolkonzentration:

$$\Delta c(1 + k \cdot \frac{2\Delta t}{2}) = it/FV \qquad (6o)$$

bei den folgenden Elektrolysen wird c jeweils ungefähr verdoppelt, d.h., es ist in (59) $c_1 + c_2 \cong 3\Delta c$, und (59) geht über in:

$$\Delta c(1 + k \cdot \frac{3\Delta t}{2}) = it/FV \qquad (61)$$

Die Zerfallskonstante des Phenoxyls (I) ist: k = o.oo6 Std.$^{-1}$. Für t = 1.25 Std. sind die Klammerausdrücke in (6o) und (61)

1.oo75 und 1.o112 ,

d.h., sie sind praktisch gleich. Für die Beurteilung der Phenoxylausbeute braucht der Zerfall des Phenoxyls nicht

berücksichtigt zu werden. Dies gilt allgemein für nicht dimerisierende Phenoxyle, wenn $k \Delta t$ kleiner als o.o1 ist.

Das Problem, den quantitativen Umsatz an der Elektrode durch Extinktionsmessungen nachzuweisen, vereinfacht sich, wenn man nicht von der Phenoxylkonzentration c = 0 ausgeht.

Die Phenoxylkonzentration bei t = 0 sei c_o. Sie werde in der Zeit t durch den Strom i verdoppelt. Nach (53) gilt

$$- kt = \ln \frac{2c_o - b}{c_o - b} \quad , \tag{62}$$

wobei b = i/FkV ist. Danach soll die Phenoxylkonzentration wieder in der Zeit t ein zweites mal verdoppelt werden:

$$- kt = \ln \frac{4c_o - b'}{2c_o - b'} \tag{63}$$

Die linken Seiten von (62) und (63) sind gleich. Damit beide Gleichungen gelten muß offensichtlich auch

$$b' = 2b \qquad \text{bzw.} \qquad i' = 2i$$

sein. Das Verfahren läßt sich leicht verallgemeinern:

$$c_o \xrightarrow{\frac{i}{t}} f \cdot c_o \xrightarrow{\frac{f \cdot i}{t}} f^2 \cdot c_o \xrightarrow{\frac{f^2 \cdot i}{t}} f^3 \cdot c_o \xrightarrow{\frac{f^3 \cdot i}{t}} \ldots .$$

Man erhöht jeweils nach der Zeit t die Stromstärke um den gleichen Faktor f, um den sich in der Zeit t die Phenoxylkonzentration bzw. die Extinktion erhöht hat. Bleibt f konstant, so ist der Umsatz an der Elektrode quantitativ. Die Größe der Zerfallskonstanten spielt dabei keine Rolle.

4. Vergleich der drei Methoden

Die letzte der drei Methoden ist die zuverlässigste. Sie hat auch den Vorteil, daß man sie am Ende eines Versuches anwenden kann - im Gegensatz zu der zweiten Methode.

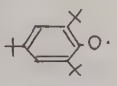
C. Absorptionsspektren, Redoxpotentiale und Zerfallskonstanten der Phenoxyle (I) und (II)

1. Absorptionsspektren

Etwa 10^{-2}-molare Lösungen der Phenole (I) und (II) wurden mit einer Stromdichte von maximal 0.025 mA/cm^2 elektrolysiert. Die Phenoxylkonzentration wurde nach (58) berechnet. Die Spektren der Phenoxyle - siehe Abb. 22 - konnten bequem punktweise gemessen werden (man kann den geringen Zerfall während der Messung eventuell durch einen kleinen Elektrolysestrom kompensieren.).

Die Absorptionsmaxima und die zugehörigen Extinktionskoeffizienten der beiden Phenoxyle sind in Tabelle 15 enthalten.

Tabelle 15 : Absorptionsmaxima, Redoxpotentiale und Zerfallskonstanten der Phenoxyle (I) und (II) in Äthanol bei 15.0°C

I 

$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]	ε [l/Mol cm]
15900 ± 100	420 ± 10
25000 ± 20	2450 ± 50
26200 ± 50	1840 ± 50
33300 ± 200	6900 ± 200

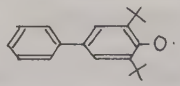
Redoxpotential

(bezogen auf $\varepsilon_{15.9} = 420$)

$E_{redox} = (1024.0 \pm 1.0)$mV

Zerfallskonstante

$k = (0.6 \pm 0.1)$ Std.$^{-1}$

II 

$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]	ε [l/mol cm]
20150 ± 100	2790 ± 50
28700 ± 50	31200 ± 600

Redoxpotential

(bezogen auf $\varepsilon_{20.15} = 2790$)

$E_{redox} = (1009.8 \pm 1.0)$mV

Zerfallskonstante

$k = (0.23 \pm 0.05)$ Std.$^{-1}$

2. Redoxpotentiale

Die Bestimmung der Redoxpotentiale bietet keine Schwierigkeiten, da die beiden Phenoxyle etwa 100 bzw. 200 mal so

stabil sind wie die der monomeren Esterphenoxyle. Die Gültigkeit der Nernstschen Gleichung wurde nachgewiesen für

$$2 \cdot 10^{-5} \leq [\text{ØO}\cdot] \,/(\text{Mol/l}) \leq 2 \cdot 10^{-4}$$

$$2 \cdot 10^{-3} \leq [\text{ØOH}] \,/(\text{Mol/l}) \leq 1 \cdot 10^{-2} \quad .$$

Die Natriumacetatkonzentration war bei allen Versuchen o.1 Mol/l. Das Redoxpotential war unabhängig von der Acidität (Essigsäurekonzentration o.o1 bis o.1 Mol/l).

Verwendet man für die Potentialmessungen dieselben Borcarbidelektroden wie für die elektrolytische Oxydation des Phenols, so muß man 1/2 bis 1 Stunde nach der Elektrolyse warten, bis die Elektroden das richtige Potential anzeigen. Am Anfang ist das Potential einige mV zu hoch.

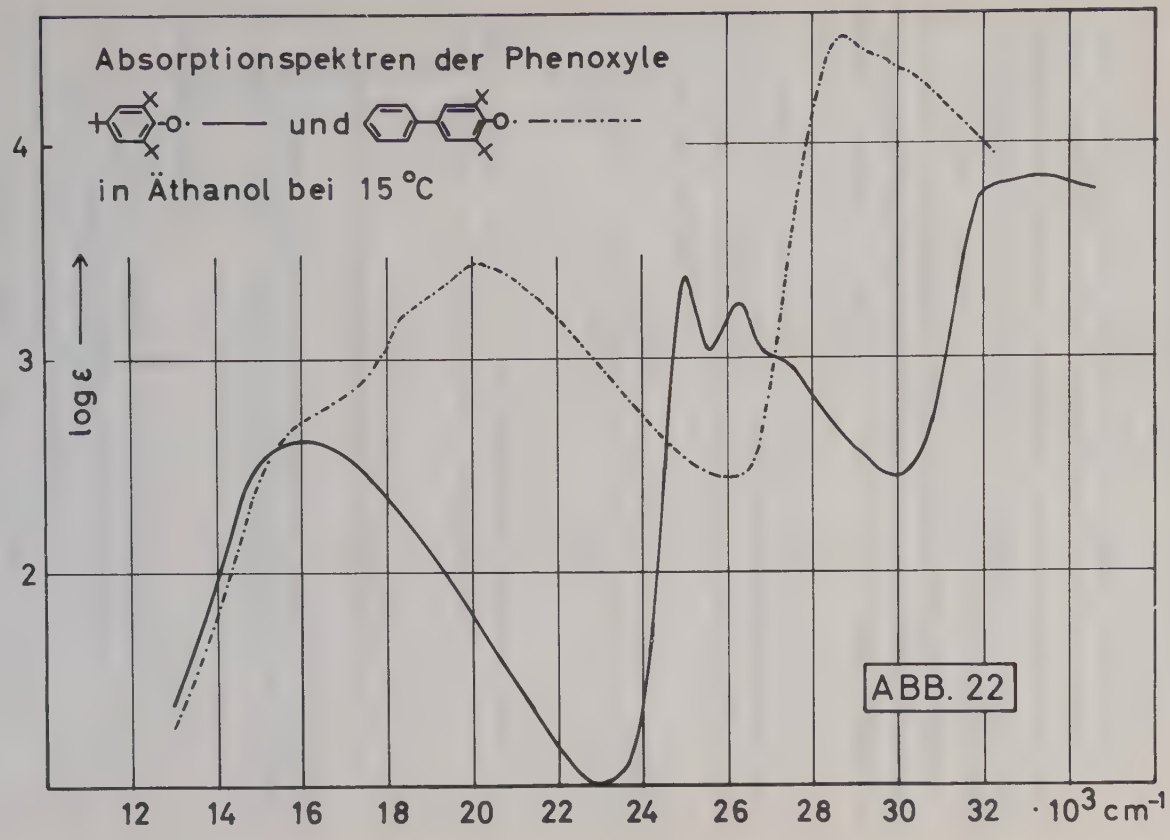
Die Redoxpotentiale sind in Tabelle 15 enthalten. Das Redoxpotential von Phenol/Phenoxyl (I) wurde noch auf einem anderen Wege bestimmt - siehe Kap. VI. Es stimmt mit dem Wert in Tabelle 15 gut überein.

3. Zerfallskonstanten

Beim Zerfall der Phenoxyle (I) und (II) ließ sich nicht feststellen, wieviel Mol Phenol aus einem Mol Phenoxyl beim Zerfall sich bilden, weil die Phenolkonzentration 2o bis 2oo mal größer als die Phenoxylkonzentration war.

Beim 2,4,6-tri-tert.butyl-phenoxyl blieb die Extinktion im Absorptionsminimum bei 3oooo cm^{-1} während des Zerfalls praktisch konstant, sodaß neben der Oxydation des Äthanols noch eine andere Zerfallsreaktion abläuft. Es ist bis jetzt nicht ausgeschlossen, daß Spuren von Sauerstoff im Stickstoff, die zu Peroxiden der Phenoxyle führen, die Ursache sind.

Die Zerfallsgeschwindigkeit war unabhängig von der Acidität.


Absorptionspektren der Phenoxyle
und
in Äthanol bei 15 °C
log ε
4
3
2
12
14
16
18
20
22
24
26
28
30
32
· 10³ cm⁻¹
ABB. 22

Die Änderung des Potentials (weniger als -o.2 mV/Std. bei (I), weniger als -o.1 mV/Std. bei (II)) stimmte mit der Änderung von 57.1·log A_{max} überein. Bei Versuchen, die sich über mehrere Tage erstrecken, muß man aber jeden Tag die Elektrolytlösung in der Bezugselektrode erneuern, weil sich sonst durch hineindiffundiertes Phenoxyl Abweichungen ergeben: das Potential fällt langsamer als der Abnahme des Phenoxyls entspricht.

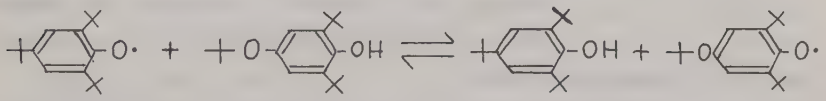
Die beiden Phenoxyle sind lichtempfindlich, was bei ihrer Herstellung und bei der Beobachtung ihres Zerfalls zu beachten ist.

Kap. VI BESTIMMUNG VON REDOXPOTENTIALEN DURCH QUANTITATIVE MESSUNG DES GLEICHGEWICHTS

$$ {}_1\text{ØO}\cdot + {}_2\text{ØOH} \rightleftharpoons {}_1\text{ØOH} + {}_2\text{ØO}\cdot $$

Gibt man zu einer Lösung des Phenoxyls 1 das Phenol 2, so stellt sich ein Gleichgewicht zwischen den beiden Phenoxylen 1 und 2 ein, das vom Lösungsmittel, von der Temperatur, vom Unterschied der Redoxpotentiale, von den verschiedenen Dimerisierungsgleichgewichten und von den Konzentrationen aller beteiligten Stoffe abhängt.

Schon C.D. COOK und Mitarbeiter [17] haben versucht, aus diesem Gleichgewicht die relativen Redoxpotentiale von Phenol/Phenoxyl-Systemen in Benzol zu bestimmen. Sie untersuchten das System



Die Versuche waren aber aus ungeklärten Gründen nicht reproduzierbar und wurden deshalb abgebrochen.

A. Quantitative Beschreibung des Gleichgewichts.

Es wird hier nur der einfache Fall behandelt, daß das Phenoxyl 2 weder einheitliche noch gemischte Dimere bildet.

Bezeichnungen:

c_1 Konzentration des monomeren Phenoxyls 1

c_{11} Konzentration des dimeren Phenoxyls 1

$\bar{c}_1$ Konzentration des Phenols 1

C_1 Gesamtkonzentration des Stoffes 1

c_2 Konzentration des Phenoxyls 2

$\bar{c}_2$ Konzentration des Phenols 2

C_2 Gesamtkonzentration des Stoffes 2

C_o Gesamtkonzentration der Phenoxyle 1 und 2

K_{11} Dissoziationskonstante des dimeren Phenoxyls 1

A Extinktionsmodul

${}_iE_o$ Redoxpotential des Systems i

Es gelten die Gleichungen:

$$A = \varepsilon_1 c_1 + \varepsilon_2 c_2 \tag{64}$$

$$E = {}_1E_o + \frac{RT}{F} \ln(c_1/\bar{c}_1) \tag{65}$$

$$E = {}_2E_o + \frac{RT}{F} \ln(c_2/\bar{c}_2) \tag{66}$$

$$K_{11} = c_1^2/c_{11} \tag{67}$$

und die Bilanzgleichungen:

$$C_1 = c_1 + 2c_{11} + \bar{c}_1 \tag{68}$$

$$C_2 = c_2 + \bar{c}_2 \tag{69}$$

$$C_o = c_1 + 2c_{11} + c_2 \tag{7o}$$

Es liegen 7 von einander unabhängige Gleichungen vor, die die Eliminierung der 5 Konzentrationen c_1, c_{11}, $\bar{c}_1$, c_2, $\bar{c}_2$ und die Berechnung von ${}_2E_o$ und ε_2 erlauben. An sich würden für die Bestimmung von ${}_2E_o$ entweder eine einzige Potentialmessung oder 2 Extinktionsmessungen bei verschiedenen Konzentrationen ausreichen. In bestimmten Fällen ist man darauf angewiesen:

a) Das Lösungsmittel eignet sich nicht für elektrochemische Untersuchungen, oder das Gleichgewicht stellt sich zwar in der Lösung ein, aber nicht an der Elektrode. In diesem Falle ist man auf Extinktionsmessungen allein angewiesen, wenn man das (relative) Redoxpotential bestimmen will.

b) Das Redoxpotential des Systems 2 liegt viel niedriger als das des Systems 1. Das Phenoxyl 1 setzt sich praktisch quantitativ mit dem Phenol 2 um, und es ist immer entweder das Phenol 2 oder das Phenoxyl 1 in verschwindend kleiner Menge vorhanden. Dieser Fall entspricht der Situation bei einer Redox-Titration. Nur die Potentialmessung liefert hier zuverlässige Werte für $_2E_o$.

B. Anwendung der angeführten Gleichungen auf

1 = Äthylesterphenoxyl
2 = 2,4,6-tri-tert.butyl-phenol

Versuch:

a) Bei bekannter Konzentration von Phenol und Phenoxyl 1 wurde das Potential gemessen. Zur Kontrolle wurde das Redoxpotential $_1E_o$ berechnet (siehe Kap. IV):

$_1E_o$ = 1203.4 mV

Dieser Wert stimmt sehr gut mit den Werten in Tab. 11 überein.

b) Phenol 2 wurde zugegeben. Der Potentialsprung wurde durch Extrapolation auf den Zeitpunkt der Phenolzugabe ermittelt.

Auswertung:

Tabelle 16 enthält

in Spalte 2 die Werte aller interessierenden Größen vor der Zugabe von Phenol 2,

in Spalte 3 die Werte der Größen, die Meßgrößen sind oder durch die Zugabe von Phenol 2 nicht verändert werden,

in Spalte 4 Werte, die aus den Werten in Spalte 3 berechnet wurden.

Tabelle 16 :

	Vor der Zugabe von Phenol 2	Nach der Zugabe von Phenol 2	
		Meßgrößen oder konst. Größen	Berechnete Größen
C_1 [Mol/l]	$22.92 \cdot 10^{-4}$	$22.92 \cdot 10^{-4}$	
$\bar{c}_1$ "	$19.85 \cdot 10^{-4}$		
c_1 "	$7.58 \cdot 10^{-5}$		$1.25 \cdot 10^{-7}$
${}_o c_1$ "	$3.07 \cdot 10^{-4}$		$1.26 \cdot 10^{-7}$
C_2 "		$44.46 \cdot 10^{-4}$	
$\bar{c}_2$ "			$41.39 \cdot 10^{-4}$
c_2 "			$3.07 \cdot 10^{-4}$
E [mV]	1122.4	959.9	
$A_{14.4}$ [cm^{-1}]	0.0602	0.0578	
$A_{15.9}$ "	0.0425	0.1304	

Der Einfachheit halber wurden gleich die auf die Wasserstoffelektrode bezogenen Potentiale angegeben. Die Auswertung umfaßt die folgenden Schritte:

a) Berechnung der Phenoxyl-Gesamtkonzentration ${}_1c_o$ nach der Zugabe von Phenol 2

Für 15.0°C folgt aus (65):

$$\bar{c}_1 = c_1 \cdot 10^{({}_1E_o - {}_1E)/57.1\ mV} \equiv c_1 \cdot Z \quad . \qquad (71)$$

Mit Hilfe von (67) und (68) läßt sich $\bar{c}_1$ in (71) eliminieren:

$$c_1 = \frac{1}{4} K_{11}(Z + 1)\left[\sqrt{1 + 8C_1/K_{11}(1 + Z)^2} - 1\right] \qquad (72)$$

Schließlich ist ${}_1c_o = c_1 + 2c_{11} = c_1 + 2c_1^2/K_{11}$.

b) Berechnung des Redoxpotentials ${}_2E_o$

Die Konzentrationen des Phenoxyls und des Phenols 2 ergeben sich aus (70) und (69):

$$c_2 = C_o - {}_1c_o \qquad \bar{c}_2 = C_2 - c_2 \qquad (73)$$

Setzt man E aus Spalte 3 und die nach (73) berechneten Werte von c_2 und $\bar{c}_2$ aus Spalte 4 in (66) ein, so ergibt sich

$$2E_0 = 1024.4 \text{ mV}$$

Dieser Wert ist nur 0.4 mV höher als der auf einem ganz anderen Wege ermittelte Wert in Tabelle 15.

c) Berechnung des Extinktionskoeffizienten ε_2 bei 1590 cm^{-1}

Aus dem Wert für $A_{15.9}$ in Spalte 2 ergibt sich:

$$1\varepsilon_{15.9} = 570 \text{ l/mol cm} \quad .$$

Aus (64) und dem Wert für $A_{15.9}$ in Spalte 3 folgt dann:

$$2\varepsilon_{15.9} = 424 \text{ l/Mol cm}$$

Dieser Wert ist nur 1 % größer als der in Tabelle 15 angegebene. (Es sei hier noch erwähnt, daß der Literaturwert [17)18)] von $\varepsilon_{15.9}$ für benzolische Lösungen von Phenoxyl 2 zwischen 400 und 410 l/Mol cm liegt).

C. Brauchbarkeit des Verfahrens

Der beschriebene Versuch hat gezeigt, daß das Verfahren für die genaue Bestimmung von Redoxpotentialen geeignet ist. Es erlaubt eine unabhängige Kontrolle der Werte, die nach der coulometrischen Methode bestimmtworden sind.

Kap. VII DISKUSSION

A. Zusammenstellung der wichtigsten Ergebnisse

In Tabelle 17 sind die wichtigsten Ergebnisse dieser Arbeit zusammengestellt.

Tabelle 17 : Zusammenstellung der wichtigsten Ergebnisse

Substanz	λ_{max} [nm]	ε_{max} [l/Molcm]	K [Mol/l]	E_{redox} [mV]	1oo k [Std.$^{-1}$]
(1)	694 ± 5	712 ± 2o	$1.o7 \cdot 1o^{-4}$	12o3.4±1.o	52 ± 2
(2)	694 ± 5	795 ± 4o	$o.5o \cdot 1o^{-4}$	12o3.4±1.o	54 ± 2
(3)	629 ± 5	42o ± 1o	-	1024.o± 1.o	o.6±o.1
(4)	496 ± 2	279o ± 5o	-	1oo9.8±1.o	o.23±o.o5

(1) 2,6-di-tert.butyl-4-methoxycarbonyl-phenoxyl
(2) 2,6-di-tert.butyl-4-äthoxycarbonyl-phenoxyl
(3) 2,4,6-tri-tert.butyl-phenoxyl
(4) 2,6-di-tert.butyl-4-phenyl-phenoxyl

Es liegt nahe, empirische Beziehungen zwischen den Redoxpotentialen und anderen Eigenschaften der Phenole und der Phenoxyle zu suchen. Die wenigen bis jetzt vorliegenden Daten lassen jedoch der Spekulation zu viel Raum, weshalb hier nur auf zwei Punkte hingewiesen wird:

1. Die Abstufung der Redoxpotentiale entspricht nicht den Hammettschen Sigma-Konstanten:

p-Substituent	σ_p	E_{redox} [mV]
CH_3OOC-	+ o.52	12o3
C_6H_5-	+ o.o1	1oo9
$(CH_3)_3C$-	- o.2o	1o24

Eine gute Übereinstimmung ist allerdings auch nicht zu erwarten, weil die benutzten Sigma-Konstanten nur für Benzolderivate gelten, die in o-Stellung zu der reagierenden Gruppe keine Substituenten haben.

2. Die Stabilität der Phenoxyle gegenüber der Reduktion durch Äthanol nimmt mit abnehmendem Redoxpotential zu. Es lassen sich jedoch noch keine genauen quantitativen Angaben über diese Abhängigkeit machen, weil bei den Phenoxylen (3) und (4) noch nicht geklärt ist, welchen Anteil andere Reaktionen - neben der Reduktion durch Äthanol - am Zerfall haben. Als Faustregel läßt sich aber angeben, daß einer Erhöhung des Redoxpotentials um 1oo mV eine Erhöhung der Zerfallskonstante um den Faktor 1o entspricht.

B. Bisherige Versuche zur Bestimmung der Redoxpotentiale von stabilen Phenol/Phenoxyl-Systemen

Über Phenol-Oxydationen gibt es eine zusammenfassende Arbeit von H. MUSSO [19], die die Literatur bis 1963 erfaßt. Einige neuere Arbeiten über die anodische Polarographie von Phenolen [2o] sind im Literaturverzeichnis angeführt.

Hier interessieren aber nur zwei Dissertationen [3)4)], die als Ziel hatten, die Redoxpotentiale von 2,4,6-triphenyl-phenol/-phenoxyl und davon abgeleiteter Systeme unter geeigneten Bedingungen zu bestimmen. Beide Arbeiten werden kurz besprochen. Ihre Ergebnisse werden anschließend diskutiert.

1. Redoxtitration von Phenolaten

K.J. KRAFFT [3)] hat versucht, die bei den Hydrochinonen bewährte Methode der Redoxtitration auf das 2,4,6-tri-phenylphenol und seine Derivate zu übertragen. Mit sauren Lösungen (Schwefelsäure in Eisessig, Bleitetraacetat als Oxydationsmittel) hatte er keinen Erfolg: Das Phenoxyl disproportionierte zu Phenol und Chinolacetat. Es gelang ihm

jedoch, in wasserfreiem Acetonitril durch Redoxtitration mit Gold(III)chlorid reversible Potentiale des entsprechenden Lithium-Phenolat/Phenoxyl-Systems zu messen mit der Kette:

$$Pt \mid Ag \mid [AgCl] \;,\; \underset{ges.}{LiCl} \,\vdots\, \underset{ges.}{LiCl,\ \text{ØOLi},\ \text{ØO}\cdot} \mid Pt \qquad (74)$$

Er erhielt Titrationskurven der folgenden Art ([3] S. 37, Abb. 11).

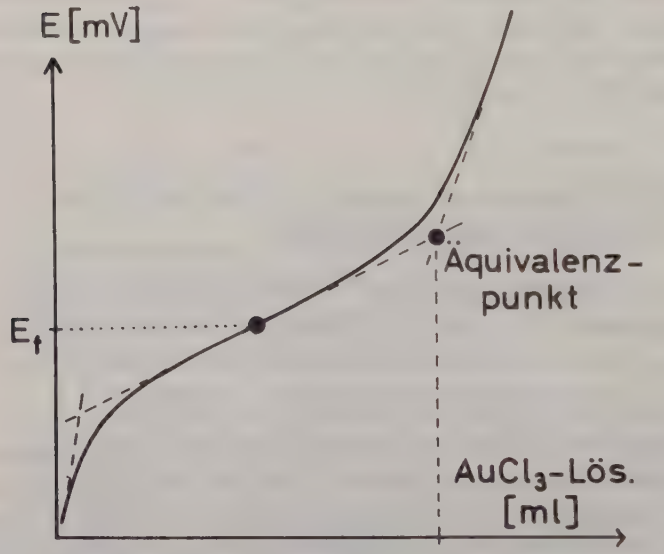


ABB. 23 Bestimmung des Formalpotentials E_f nach K.J.Krafft.

Den Äquivalenzpunkt bestimmte er offensichtlich nicht aus der Lithiumphenolat-Einwaage und dem Titer der Gold(III)-chlorid-Lösung, sondern etwas willkürlich in der in Abb. 23 dargestellten Weise. Das Potential im Wendepunkt bezeichnet er als Formalpotential E_f und bemerkt ausdrücklich, daß E_f

nicht das Redoxpotential sei, weil die Phenoxyle zum Teil dimerisiert sind. Trotzdem meint er, daß bei gleicher Phenolatkonzentration zu Beginn der Titration die E_f-Werte verschiedener Phenolat/Phenoxyl-Systeme miteinander verglichen werden könnten, weil die Dimerisierung des Phenoxyls sich immer in der gleichen Richtung auf das Potential auswirke.

Diese Behauptung hat nur einen Sinn, wenn die Dissoziationskonstante K der dimeren Phenoxyle nahezu unabhängig von der Art der Substituenten ist. Das ist aber sicher nicht der Fall. Man kann auch nicht ohne weiteres abschätzen, wie sich die Änderung eines Substituenten auf K auswirkt, weil sich die Einflüsse der sterischen Hinderung und der verschiedenen Solvatation überlagern. Mit welchen Fehlern man rechnen muß, wird später an einem Beispiel gezeigt.

2. Anodische Polarographie von Phenolen mit rotierenden Graphitelektroden

F.W. STEUBER [4] hat etwa 3o Phenole - vor allem 2,4,6-tri-phenyl-phenol und seine Derivate - polarographisch untersucht und jeweils die Halbstufenpotentiale bestimmt. Als Elektroden benutzte er rotierende Graphitelektroden, als Lösungsmittel Acetonitril/Wasser (9:1) mit $N(CH_3)_4^+OH^-$ und $N(CH_3)_4^+Cl^-$ als Elektrolyten (je o.o1 Mol/l).

3. Bedeutung der Formalpotentiale und der Halbstufenpotentiale

Redoxpotentiale verschiedener Phenol/Phenoxyl-Systeme kann man nur dann miteinander vergleichen, wenn sie jeweils auf die gleiche Elektrodenreaktion bezogen sind, in alkalischer Lösung am besten auf die Reaktion

$$\text{ØO}^- \rightleftharpoons \text{ØO}\cdot + e_o^- \quad .$$

Zur Berechnung des eigentlichen Redoxpotentials muß man dann die wirklichen Konzentrationen des Phenolat-Ions und des monomeren Phenoxyls kennen.

a) Die Konzentration des Phenolat-Ions, $[\text{ØO}^-]$

Sterisch gehinderte Phenole sind sehr schwache Säuren[21], z.B. reagiert 2,6-di-tert.butyl-phenol nicht mit Natrium in Petroläther. Es steht daher nicht von vornherein fest, daß die Phenole in alkalischer Lösung praktisch quantitativ als Phenolate vorliegen. In Lösungsmitteln niedriger DK (39 in Acetonitril) spielt außerdem noch die Bildung von Ionenpaaren eine Rolle.

Arbeitet man mit konstanter, relativ großer Pufferkonzentration, dann gilt

$$[\text{ØO}^-] / [\text{ØOH}] = K_a / [H^+] = \text{konstant}$$

oder

$$[\text{ØO}^-] / ([\text{ØO}^-] + [\text{ØOH}]) = K_a / (K_a + [H^+]) = K_a' ,$$

das heißt, das Verhältnis von Phenolat-Konzentration zu Phenol-Gesamtkonzentration ist konstant, sodaß die Nernstsche Gleichung in Bezug auf die Phenol-Gesamtkonzentration erfüllt ist. Bei einer Änderung der Pufferzusammensetzung ändert sich aber K_a' bei verschiedenen Phenolen verschieden, vorausgesetzt, daß keiner der beiden Grenzfälle vorliegt.

saure Lösung: $[H^+] \gg K_a \Longrightarrow K_a' = K_a / [H^+]$

stark alkal.Lös.: $[H^+] \ll K_a \Longrightarrow K_a' = 1$.

Bestehen die angeführten Bedenken zu Recht, so müßte die Abstufung der Formal- und Halbstufenpotentiale von der Elektrolytkonzentration abhängen. Leider fehlen in beiden Arbeiten Angaben über den Einfluß der Elektrolytkonzentration.

b) Die Konzentration des monomeren Phenoxyls, $[\text{ØO}\cdot]$

Die Dimerisierung der monomeren Phenoxyle wurde in beiden Arbeiten nicht berücksichtigt. An einem Beispiel soll gezeigt werden, daß die Abstufung der Formalpotentiale deshalb nur sehr grob der Abstufung der Redoxpotentiale entsprechen kann. Es sei

B die Konzentration des Phenolats zu Beginn der Redox-Titration,

$c_o = c_{mon} + 2c_{dim}$ die Phenoxyl-Gesamtkonzentration,

$x = c_o/B$ der Umsetzungsgrad ($x = 1$ entspricht dem Äquivalenzpunkt),

$K = c_{mon}^2/c_{dim}$.

Die Titrationskurve ist dann gegeben durch:

$$E = E_o + \frac{RT}{F} \ln(C_{mon}/(B - c_o)) \qquad (75)$$

oder

$$E = E_o + \frac{RT}{F} \ln \frac{K}{4B} \cdot \frac{(\sqrt{1 + \frac{8B}{K} \cdot x} - 1)}{1 - x} \qquad (76)$$

Bei konstanter Temperatur hängt die Differenz $E - E_o$ nur noch von B/K und x ab.

Für 2,4,6-tri-phenyl-phenoxyl und Acetonitril als Lösungsmittel ist $K = 1.1 \cdot 10^{-4}$ Mol/l bei 20^oC. Bei den Redoxtitrationen [3] war i.a. $B = 10^{-3}$ Mol/l, also war bei der Titration des 2,4,6-tri-phenyl-phenolats $B/K = 10$.

In Abb. 24 ist $E - E_o$ als Funktion von x aufgetragen für

$$B/K = 10 \quad \text{und} \quad B/K = 20$$

und für $B/K = 0$, d.h. für vollständige Dissoziation des dimeren Phenoxyls; (76) geht dann über in:

$$E = E_o + \frac{RT}{F} \ln(x/(1 - x)) \quad . \qquad (77)$$

Abb. 24 zeigt für das gewählte Beispiel, daß sich bei gleichbleibendem Redoxpotential das Formalpotential um etwa 7 mV ändert, wenn man K um den Faktor 2 ändert. Das Formalpotential ist im übrigen am besten als Potential bei $x = 1/2$ zu definieren, weil bei $B/K > 0$ der Wendepunkt nicht mehr bei $x = 1/2$ liegt und deshalb auch keine besondere Bedeutung mehr hat.

Verallgemeinernd läßt sich sagen: Unterschiede des Formalpotentials in der Größenordnung von 1o - 2o mV können allein von einem Unterschied der Dissoziationskonstanten herrühren, und umgekehrt können bei gleichen Formalpotentialen die Redoxpotentiale durchaus verschieden sein.

Ergebnis: Formalpotentiale und Halbstufenpotentiale sind den Redoxpotentialen nicht äquivalent, weil bei ihrer Bestimmung nicht unterschieden wird zwischen einem Einfluß auf das Redoxpotential und Einflüssen auf die Dissoziation des dimeren Phenoxyls und des Phenols.

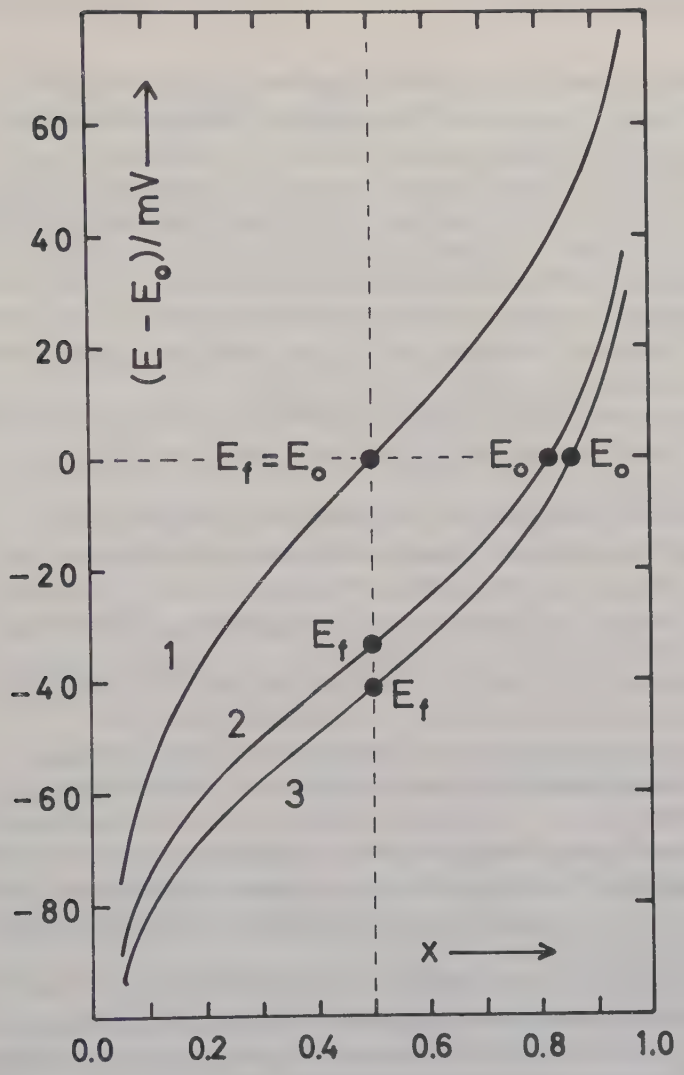


ABB. 24 Zusammenhang zwischen Formalpotentialen E_f und Redoxpotentialen E_o. Bei den Kurven 1, 2 und 3 ist B/K = 0, 10 und 20.

LITERATURVERZEICHNIS

1) H.Mauser und U.Sproesser, Chem.Ber., 97, 226o (1964).
2) E.J.Land, G.Porter und E.Strachan, Trans.Faraday Soc., 57, 1885 (1961).
3) K.J.Krafft, Dissertation, Universität Marburg (1963).
4) F.W.Steuber, Dissertation, Universität Marburg (1963).
5) T.J.Stone und W.A.Waters, Proc.Chem.Soc., 1962, 253.
6) W.Kemula und R.Sioda, J.Electroanal.Chem., 7, 233 (1963).
7) D.J.G.Ives und G.J.Janz, Reference Electrodes - Theory and Practice, Acadamic Press, New York und London (1961).
8) K.Schwabe, Naturwiss., 44, 35o (1957).
9) T.R.Mueller und R.N.Adams, Anal.Chim.Acta, 23, 467 (196o).
1o) W.C.Eichelberger und V.K.La Mer, J.Am.Chem.Soc., 55, 3633 (1933).
11) A.Rieker, Dissertation, Universität Tübingen (1961).
12) E.Müller, A.Rieker, R.Mayer und K.Scheffler, Liebigs Ann.Chem., 645, 36 (1961).
13) T.Matsuura, A.Nishinaga und H.J.Cahnmann, J.Org.Chem., 27, 362o (1962).
14) G.Kortüm, Kolorimetrie, Photometrie und Spektrometrie, Springer-Verlag, Berlin, 4.Aufl. 1962, S.32 ff..
15) G.Kortüm, Lehrbuch der Elektrochemie, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr., 2.Aufl. 1957, S.275. Siehe auch 7), S.272.
16) J.Timmermanns, Physico-Chemical Constants of Pure Organic Compounds, Elsevier Publishing Company, Amsterdam, 195o.
17) C.D.Cook, C.B.Depatie und E.S.English, J.Org.Chem., 24, 1356 (1959).
18) C.D.Cook und B.E.Norcross, J.Am.Chem.Soc., 81, 1176 (1959).
19) H.Musso, Angew.Chem., 75, 965 (1963).
2o) J.C.Suatoni, R.E.Synder und R.O.Clark, Analytical Chem., 33, 1894 (1961); Yu.V.Vodzinskii und F.S.Semchikova, Trudy Khim. i Khim.Tekhnol., 1963, 272; F.J.Vermillon jun. und I.A.Pearl, J.Electrochem.Soc., 111, 1392 (1964).
21) V.Gold, Steric Effects in Acid-Base Reactions, in "Progress in Stereochemistry", 3, 181 ff, (1962), Butterworths London.

ZUSAMMENFASSUNG

Redoxpotentiale von Phenol/Phenoxyl-Systemen konnten zum ersten Male direkt gemessen werden.

In äthanolischer, mit Natriumacetat/Essigsäure gepufferter Lösung wurden bei 15.o°C die Redoxpotentiale der folgenden Systeme bestimmt:

(1) 2,6-di-tert.butyl-4-methoxycarbonyl-phenol/-phenoxyl

(2) 2,6-di-tert.butyl-4-äthoxycarbonyl-phenol/-phenoxyl

(3) 2,4,6-tri-tert.butyl-phenol/-phenoxyl

(4) 2,6-di-tert.butyl-4-phenyl-phenol/-phenoxyl

Dabei wurden drei Methoden angewandt:

(a) Die Phenoxyle wurden in Substanz zugegeben - (1), (2).

(b) Die Phenoxyle wurden coulometrisch durch Oxydation der Phenole in der Meßzelle erzeugt - (3), (4).

(c) Das Gleichgewicht $_{i}\text{ØO}\cdot + {}_{j}\text{ØOH} \rightleftharpoons {}_{i}\text{ØOH} + {}_{j}\text{ØO}\cdot$ wurde spektroskopisch und elektrochemisch untersucht: i = 2, j = 3.

Außerdem wurden die Absorptionsspektren der monomeren Phenoxyle ermittelt, und im Zusammenhang damit die Dissoziationskonstanten der dimeren Phenoxyle 1 und 2. Die Kinetik des Zerfalls der Phenoxyle wurde untersucht: die monomeren Phenoxyle zerfallen in einer Reaktion 1. Ordnung.

Charakteristisch für die angewandte Technik ist:

1. Potentiale und Extinktionen wurden gleichzeitig gemessen.

2. Als Elektrodenmaterial für die Phenol/Phenoxyl-Elektroden wurde Sinterborcarbid verwendet.

LEBENSLAUF

Am 5.12.1935 wurde ich in Groß-Strehlitz in Oberschlesien geboren. Meine Eltern sind: Joseph Nickel, Apotheker, und Elisabeth Nickel, geb. Boder, Lehrerin.

Von 1942 bis 1946 besuchte ich die Grundschule, von 1946 bis 1955 die Höhere Schule. Im Frühjahr 1955 legte ich am Parler-Gymnasium in Schwäbisch-Gmünd die Reifeprüfung ab.

Im SS 1955 begann ich an der Technischen Hochschule Stuttgart mit dem Studium der Chemie. Im WS 1957/58 legte ich dort das Diplom-Vorexamen ab. Im SS 1958 und im WS 1958/59 studierte ich an der Universität Wien. Vom SS 1959 bis zum WS 1964/65 studierte ich an der Universität Tübingen.

Im Mai 1961 legte ich das mündliche Diplom-Hauptexamen ab,und im Juli 1962 reichte ich meine Diplomarbeit ein (Titel: Zur Thermodynamik der Teilchenarten).

Meine Doktorarbeit habe ich im September 1962 begonnen und im Januar 1965 abgeschlossen.

Diplom- und Doktorarbeit entstanden unter der Leitung und auf Anregung des Herrn Dozenten Dr. H.Mauser in dem Institut für physikalische Chemie der Universität Tübingen.

Meine akademischen Lehrer waren:

In Stuttgart: H.Bredereck, W.Bues, T.Förster, J.Goubeau, H.Kneser, M.Kulp, E.Lippert, R.Quack, G.Schulz.

In Wien: J.W.Breitenbach, O.Hromatka, F.Kohler, K.Kratzl, F.Wessely.

In Tübingen: G.Crosby, H.Ehlich, H.Hellmann, G.Kortüm, H.Mauser, E.Müller, I.Neander, G.Opitz, M.Reimer, G.Riek, A.Rieker, W.Rüdorff, J.Sommer.